

KARINE ISABEL SCROCCARO

**IMPREGNAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS EM SÍLICA
PARA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM
METANOL**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Processos
Térmicos e Químicos, Programa Interdisciplinar de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e
Processos, Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2009

Scroccaro, Karine Isabel

Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol / Karine Isabel Scroccaro.

– Curitiba, 2009.

105 f. : il., tabs.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

Co-orientador: Fernando Wypych

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processo.

Inclui Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Catalisadores. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Wypych, Feranando. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 665.35

Dedico este trabalho aos meus pais Jairo e Janete e aos meus irmãos Cíntia, Camila e Vinícius, incentivadores em minha vida profissional e pessoal.

Agradeço:

A meu querido Deus, que apesar de nós às vezes nos afastarmos dele, ele nunca nos abandona em nossa caminhada...

Aos meus queridos pais, que apesar de não entenderem muito bem a aplicação do meu trabalho sempre estiveram ao meu lado para me incentivar...

Aos meus queridos irmãos que amo intensamente e que sempre me acompanharam em todos os momentos e conquistas da minha vida...

Ao meu orientador Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, que me acolheu e acreditou em meu potencial...

Ao meu co-orientador Fernando Wypych, pelas sugestões e conselhos fornecidos...

Aos Professores participantes da banca de avaliação, Prof. José Viriato Coelho Vargas, Prof.^a Maria José J. Ponte, Prof. Wido H. Schreiner, Prof. Valter José Fernandes Júnior e Prof. José Eduardo de Oliveira, pelo interesse e pela contribuição valiosa para este estudo...

Aos meus queridos amigos, que são poucos como os dedos das mãos, mas que são como diamantes raros a enriquecer o meu existir, em especial à Lilian Cristina Côcco, Tarcila Bueno, Noele Taciane Mendes, Lisandra Conti, Elayne Oliveira da Silva e a Myrian Lorena Melgarejo Navarro Ceruti...

À CAPES pelo fomento da bolsa de mestrado por dois anos...

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LCAUT pela infraestrutura oferecida e pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo...

Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) por nos emprestar equipamentos e pela troca de conhecimentos...

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo...

Muito Obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	13
LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS	19
RESUMO	20
ABSTRACT	21
1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	26
2.1 CATÁLISE.....	26
2.1.1 Catálise heterogênea	26
2.1.2 Propriedades do catalisador.....	27
2.1.3 Preparação dos catalisadores	28
2.1.4 Suportes para catalisadores	31
2.1.4.1 Alumina	32
2.1.4.2 Sílica	36
2.1.4.3 Zeólitas	39
2.1.5 Isopolimetálatos.....	42
2.1.5.1 Histórico	43
2.1.5.2 Estrutura	44
2.1.5.3 Nomenclatura	47
2.1.5.4 Preparação dos HPAs	48
2.1.5.5 Estabilidade	48
2.1.5.6 Solubilidade	49
2.1.5.7 Acidez	50
2.2 IMPREGNAÇÃO DOS ISOPOLIMETALATOS NO SUPORTE DO CATALISADOR.....	50
2.2.1 Ácido fosfotúngstico	52
2.2.2 Ácido fosfomolibdico	52
2.2.3 Ácido sílico túngstico.....	53
2.3 ÁCIDOS GRAXOS.....	59
2.4 ÁCIDO ESTEÁRICO	59

2.5	ESTERIFICAÇÃO	60
2.5.1	Reação de transesterificação.....	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	PLANEJAMENTO FATORIAL	69
3.1.1	Planejamento fatorial completo	71
3.1.2	Planejamento fatorial com dois fatores	72
3.1.3	Planejamento fatorial 2^k	72
3.2	CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA	73
3.2.1	Condições cromatográficas e equipamento	73
3.3	ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS	74
3.4	REATOR UTILIZADO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO	76
3.5	ESTUFA	78
3.6	FORNO MUFLA	79
3.7	BALANÇA ANALÍTICA.....	79
3.8	AGITADOR MAGNÉTICO	80
3.9	DETERMINAÇÃO DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO ($H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$)	80
3.10	ESCOLHA E PREPARO DO SUPORTE DO CATALISADOR.....	81
3.10.1	Secagem do suporte para o catalisador	81
3.10.2	Impregnação dos isopolimetatos no suporte do catalisador	82
3.10.3	Reação de esterificação com isopolimetatos.....	84
3.11	SOLVENTES, ÁCIDO ESTEÁRICO E HPAs.....	84
3.12	AJUSTE DE DADOS DA EQUAÇÃO CINÉTICA	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
4.1	REAÇÃO HOMOGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM ETANOL	87
4.2	REAÇÃO HETEROGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM ETANOL.....	87
4.4	REAÇÃO HOMOGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM METANOL.....	88
4.5	CINÉTICA HOMOGÊNEA.....	90
4.6	REAÇÃO HETEROGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM METANOL	99
4.6.1	Planejamento fatorial completo para impregnação do catalisador	102
4.6.2	Teste de lixiviação do ponto otimizado	109
4.6.3	Concentração ótima de HPA na impregnação do suporte.....	113
4.6.4	Otimização da reação de esterificação	114
5	CONCLUSÕES	120
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121

REFERÊNCIAS 122

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Representação da estrutura de um espinélio	33
FIGURA 2.2 – Formas que a alumina assume diante aquecimento na sua fabricação até 1200 °C	34
FIGURA 2.3 – Estrutura cristalina da α – alumina	35
FIGURA 2.4 – Estrutura cristalina da γ – alumina	36
FIGURA 2.5 – Tetraedro de sílica	38
FIGURA 2.6 – Sílica cristalina (esquerda) e sílica amorfa (direita)	38
FIGURA 2.7 – Estrutura de sílica no plano, com a superfície hidratada	39
FIGURA 2.8 – Unidades estruturais básicas das zeólitas	40
FIGURA 2.9 – Estrutura das zeólitas: (a) A; (b) X ou Y	42
FIGURA 2.10 – Estrutura do íon de Keggin	44
FIGURA 2.11 – (A) e (B) Sub-unidades 3-octaedros para que o íon paratungstato (C), seja construído	46
FIGURA 2.12 – Esquema de condensação para íons de molibdênio em solução aquosa	46
FIGURA 2.13 – Esquema de condensação para íons de tungstênio em solução aquosa	47
FIGURA 2.14 – TG para $H_3PW_{12}O_{40}$ hidratado	49
FIGURA 2.15 – TG para $H_3PW_{12}O_{40}$ hidratado	49
FIGURA 2.16 – A estrutura do heteropoliânion Keggin $[\alpha-XM_{12}O_{40}]^{n-}$ representadas no poliedro (esquerda), átomos ligados (meio) e espaços preenchidos (direita)	50
FIGURA 2.17 – Classe dos ftalatos	62
FIGURA 2.18 – Classe dos acetatos	63
FIGURA 2.19 – Classe dos acrilatos	63
FIGURA 2.20 – Mecanismo de transesterificação via catálise alcalina de óleos vegetais	67
FIGURA 2.21 – Mecanismo de transesterificação via catálise ácida de óleos vegetais	68
FIGURA 3.1 – Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás	73
FIGURA 3.2 – Cromatógrafo CG – FID	74

FIGURA 3.3 –Espectrofotômetro UV/VIS	76
FIGURA 3.4 – Esquema do reator composto por um balão de fundo redondo aquecido com uma manta térmica	77
FIGURA 3.5 – Evaporador rotativo	78
FIGURA 3.6 – Temperatura de operação do banho	78
FIGURA 3.7 – Estufa	79
FIGURA 3.8 – Forno mufla	79
FIGURA 3.9 – Balança analítica	80
FIGURA 3.10 – Agitador magnético	80
FIGURA 4.1 – Cinética homogênea nos dois sistemas	93
FIGURA 4.2 – Ajuste da equação de primeira ordem reversível para o evaporador rotativo	94
FIGURA 4.3 – Ajuste da equação de primeira ordem reversível para o balão de fundo redondo	96
FIGURA 4.4 – Ajuste da equação de segunda ordem reversível para o evaporador rotativo	97
FIGURA 4.5 – Ajuste da equação de segunda ordem reversível para o balão de fundo redondo	99
FIGURA 4.6 – Primeiro planejamento experimental	103
FIGURA 4.7 – Segundo planejamento experimental	105
FIGURA 4.8 – Terceiro planejamento experimental	106
FIGURA 4.9 – Agrupamento dos três planejamentos experimentais anteriormente realizados	107
FIGURA 4.10 – Planejamento experimental completo	108
FIGURA 4.11 – Curva analítica para verificação de lixiviação	109
FIGURA 4.12 – Rendimentos obtidos para os pontos estudados no teste de lixiviação	111
FIGURA 4.13 – Teste de lixiviação	112
FIGURA 4.14 – Conversões dos pontos com diferentes concentrações de ácido fosfotúngstico	113
FIGURA 4.15 – Lixiviações dos pontos com diferentes concentrações de ácido fosfotúngstico	114
FIGURA 4.16 – Otimização da reação de esterificação com o catalisador calcinado a 500 °C	115

FIGURA 4.17 – Otimização da reação de esterificação com o catalisador calcinado a 550 °C	116
FIGURA 4.18 – Lixiviação dos pontos calcinados a 550 °C	117
FIGURA 4.19 – Otimização da reação de esterificação com o catalisador calcinado a 530 °C	118
FIGURA 4.20 – Lixiviação dos pontos calcinados a 530 °C	118
FIGURA 4.21 – Reutilização do catalisador	119

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Principais zeólitas naturais	41
TABELA 2.2 – Tipos de estruturas dos heteropolicompostos	44
TABELA 2.3 – Trabalhos já realizados empregando os heteropoliácidos, impregnados em suportes de catalisadores ou não, em reações de esterificação	54
TABELA 3.1 – Suportes utilizados na catálise heterogênea	82
TABELA 4.1 – Teste de reprodutibilidade em diferentes equipamentos	89
TABELA 4.2 – Dados estatísticos para o evaporador rotativo e o balão de fundo redondo	89
TABELA 4.3 – Conversão das reações nos dois sistemas utilizados na cinética homogênea	91
TABELA 4.4 – Conversão das cinéticas realizadas no evaporador rotativo	92
TABELA 4.5 – Dados ajustados para equação de primeira ordem reversível para o evaporador rotativo	93
TABELA 4.6 – Dados ajustados para equação de segunda ordem reversível para o evaporador rotativo	95
TABELA 4.7 – Dados ajustados para equação de primeira ordem reversível para o balão de fundo redondo	96
TABELA 4.8 – Dados ajustados para equação de segunda ordem reversível para o balão de fundo redondo	98
TABELA 4.9 – Conversões dos suportes impregnados com o ácido fosfotúngstico	100
TABELA 4.10 – Conversões dos suportes impregnados com o ácido fosfotúngstico	101
TABELA 4.11 – Confirmação das conversões dos suportes impregnados com o ácido fosfotúngstico	101
TABELA 4.12 – Planejamento fatorial da impregnação do catalisador	103
TABELA 4.13 – Planejamento fatorial 2 ²	103
TABELA 4.14 – Processos de secagem	103
TABELA 4.15 – Planejamento fatorial da impregnação do catalisador	104
TABELA 4.16 – Planejamento fatorial 2 ²	104

TABELA 4.17 – Processos de secagem	104
TABELA 4.18 – Planejamento fatorial da impregnação do catalisador	105
TABELA 4.19 – Planejamento fatorial 2^2	105
TABELA 4.20 – Processos de secagem	106

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$[\text{NH}_3]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ – Sal de amônio do ácido 12-molibdofosfórico.

$(\equiv\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$ – Interação do ácido fosfotúngstico com a sílica.

$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Mordenita.

$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Phillipsita.

$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ – Offretita.

$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ – Erionita.

$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – Heulandita.

$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – Clinoptilolita.

$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – Faujazit.

$(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – Paratungstato de amônia.

$(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ – Estrutura do ânion dodecafotúngstico.

$[\text{H}_2\text{WO}_4]^{6-}$ – Estrutura do ânion metatungstato.

$[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] - \phi$ Metatungstato.

$[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ – Estrutura do ânion paratungstato A.

$[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ – Estrutura do ânion Hexamolibdato ou Hexatungstato (M = Mo ou W).

$[\text{MoO}_4]^{4-}$ – Estrutura do ânion molibdato.

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ – Estrutura do ânion 12-sílico túngstico.

$[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$ ou $[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ – Estrutura do ânion paratungstato B.

$[\text{WO}_4]^{2-}$ – Estrutura do ânion tungstato.

Å – Unidade de medida de comprimento, Angstrom.

a.u. – Unidade arbitrária.

Ag^+ – Íon de prata.

AlH_3 – Alumina neutra.

AlH_{33} – Alumina neutra calcinada a 300°C.

AlH_{35} – Alumina neutra calcinada a 500°C.

Al – Alumínio.

Al_2O_3 – Alumina.

Al-MCM-41 – Peneira molecular com presença de alumínio.

AlO_4 – Estrutura tetraédrica do alumínio.

Alumina HCS – Nomenclatura utilizada pela empresa que cedeu a amostra do suporte.

Alumina PURAL SB – Nomenclatura utilizada pela empresa que cedeu a amostra do suporte.

As^{5+} – Íon arsênio.

B^{3+} – Íon de boro.

C – Carbono.

C16 – Ácido palmítico (cadeia carbônica com 16 átomos de carbono).

C18 – Ácido esteárico (cadeia carbônica com 18 átomos de carbono).

C20 – Ácido icosanóico (cadeia carbônica com 20 átomos de carbono).

Ca – Cálcio.

C_A – Concentração do reagente A em uma reação, em gmol/L .

C_{A0} – Concentração inicial do reagente A em uma reação, em gmol/L .

$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Laumontita.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Chabasita.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Epistilbita.

C_{Ae} – Concentração de equilíbrio do reagente A em uma reação, em gmol/L .

C_B – Concentração do reagente B em uma reação, em gmol/L .

C_{B0} – Concentração inicial do reagente B em uma reação, em gmol/L .

Ce^{4+} – Íon de cério.

CEPPA – Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos.

CG – Cromatografia gasosa.

CG-FID – Cromatógrafo gasoso, detector de ionização de chama.

CH_3OH – Metanol

cm^3/g – Unidade de medida de volume de poros, centímetros cúbicos por grama.

CP-3800 – Modelo do cromatógrafo.

CP-SIL 5CB – Modelo da coluna cromatográfica utilizada.

C_R – Concentração do produto R em uma reação.

C_{R0} – Concentração inicial do produto R em uma reação.

C_{Re} – Concentração de equilíbrio do produto R em uma reação.

Cs^+ – Íon de cério.

DMAA – Sal de amônio hidratado do ácido dodecamolibdofosfórico.

DTA – Análise térmica diferencial.

EPTA – Ácido fosfotúngstico etanólico.

FID – Detector de ionização de chama.

FT-IR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.

g – Unidade de medida de massa, grama.

Ga₂O₃ – Óxido de gálio.

Ge⁴⁺ – Íon de germânio.

H⁺ – Íon hidrogênio

H₁₂Mo₁₂N₃-O₄₀P + hidratação – Sal de amônio hidratado do ácido dodecamolibdofosfórico.

H₂ – Hidrogênio.

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H₃[PMo₁₂O₄₀] – Ácido 12-molibdofosfórico ou ácido 12-fosfomolibdico.

H₃O⁺ – Íon hidrônio.

H₃PMo₁₂O₄₀ – Ácido Fosfomolibdico.

H₃PMo₁₂O₄₀.nH₂O – Ácido fosfomolibdico ou molibdofosfórico com n moléculas de água.

H₃PO₄.12WO₃.xH₂O – Ácido dodecafotúngstico hidratado.

H₃PW₁₂O₄₀ – Ácido fosfotúngstico

H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O – Ácido fosfotúngstico ou tungstofosfórico com n moléculas de água.

H₄SiMo₁₂O₄₀ – Ácido sílico molibdico.

H₄SiW₁₂O₄₀ – Ácido sílico túngstico.

H₅O₂⁺ – Forma dos cátions formados pelos HPAs.

H-beta e TS-1 – Outros suportes para catalisador preparados em laboratório.

HCl – Ácido clorídrico.

He – Hélio.

Hg²⁺ – Íon de mercúrio.

HNO₃ – Ácido nítrico

HPAs – Heteropoliácidos

HPW – Ácido fosfotúngstico.

HXPMo₁₂O₄₀ onde X=Ca ou Mg – Sal de magnésio do ácido fosfomolibdico ou sal de cálcio do ácido fosfomolibdico.

I⁷⁺ – Íon de iodo.

IR – Método de infravermelho.

k – Constante cinética de uma reação.

K – Unidade de temperatura, Kelvin.

K^+ – Íon de potássio.

k_1 – Constante da reação direta.

K-10 – Argila.

k_2 – Constante da reação inversa.

K_c – Constante de equilíbrio.

kJ/mol – Unidade de medida de energia, quilojoule por mol.

KOH – Hidróxido de Potássio

L – Unidade de medida volume, litro.

m – Unidade de medida de comprimento, metros.

$m_{(inicial)}$ – Massa inicial do composto.

$m_{(umidade)}$ – Massa da umidade do composto.

m^2/g – Unidade de medida de área superficial, metros quadrados por grama.

MCM-41 – Peneira molecular.

Mg – Magnésio.

mg – Unidade de medida de massa, miligramas.

mg/m^2 – Concentração de uma substância em miligramas em uma área medida em metros quadrados.

$MgAl_2O_4$ – Aluminato de magnésio.

MgO – Óxido de magnésio.

min – Unidade de medida do tempo, minutos.

mL – Unidade de medida de volume, mililitros.

mm – Unidade de medida de comprimento, milímetros.

mmol – Unidade de medida de concentração, a milésima parte de um mol – milimol.

Mn^{4+} – Íon de manganês.

Mo – Molibdênio.

$Mo_7O_{24}^{6-}$ – Estrutura do paramolibdato, ânion heptamolibdato.

$Mo_8O_{26}^{4-}$ – Ânion do molibdato.

$MoO_2(OH)_2$ – Dihidróxido-dióxido-molibdênio.

MoO_3 – Trióxido de Molibdênio.

n – Grau de hidratação do composto.

$N_2(g)$ – Nitrogênio na forma gasosa.

Na, $AlSi_2O_6 \cdot H_2O$ – Analcima.

Na^+ – Íon de sódio.

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Natrolita.

Na_2O – Óxido de sódio.

Na_4SiO_4 – Orto-silicatos.

$\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ – Decamolibdodivanadofosfato de sódio.

$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ – Stilbita.

$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Thomsonita.

NaOH – Hidróxido de Sódio

NaSiO_3 – Meta-silicatos.

NH_4^+ – Íon de amônio.

Ni^{4+} – Íon de níquel.

nm – Unidade de medida de comprimento, nanômetro.

$^{\circ}\text{C}$ – Unidade de medida de temperatura, graus Celsius

P^{5+} – Íon fósforo.

Pb^{2+} – Íon de chumbo.

pH – Potencial Hidrogeniônico, grandeza que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução líquida.

PM – Peso molecular.

PMo – Ácido fosfomolibdico.

PW – Ácido fosfotúngstico.

$\text{PW}_{12}\text{O}_{38,5}$ – Óxido do ácido fosfotúngstico.

r_A – Velocidade de reação.

Rb^+ – Íon de rubídio.

rpm – Unidade de medida de frequência, rotações por minuto.

Si – Silício.

$\text{Si}(\text{OH})_4$ – Ácido silícico.

Si^{4+} – Íon silício.

SiO_2 – Sílica.

SiO_4 – Estrutura tetraédrica de silício.

Si-O-H – Grupo silanol.

SiOH – Hidróxido de silício.

Si-O-Si – Dois átomos de silício e uma molécula de oxigênio.

SiW – Ácido sílico túngstico.

Sn – Estanho.

t – Tempo.

Te⁶⁺ – Íon de telúrio.

TEM – Método de microcalorimetria e transmissão microscópica de elétrons.

TG – Termogravimetria.

Th^{IV+} – Íon de tório.

Ti⁺ – Íon de tálio.

Torr – Unidade de medida de pressão, Torr.

TPA – Ácido Fosfotúngstico.

TSA – Ácido Sílico Túngstico.

UV/VIS – Ultravioleta Visível.

V – Vanádio.

W – Tungstênio.

WO₃.2H₂O – Trióxido de tungstênio dihidratado.

WO₆ – Estrutura octaédrica do tungstênio.

X₂M₁₈O₆₂ – Estrutura do tipo Dawson.

x_A – Conversão da reação em relação ao reagente A.

X_{Ae} – Conversão do reagente A de equilíbrio na reação.

x_B – Conversão da reação em relação ao reagente B.

XM₁₂O₄₀ – Estrutura do tipo Keggin.

XM₁₂O₄₂ – Estrutura do tipo Silverton.

XM₆O₂₄ – Estrutura do tipo Anderson.

XM₉O₃₂ – Estrutura do tipo Waugh.

XRD – Método de difração de raio-X.

Zn – Zinco.

ZrO₂ – Zircônia.

ZrOCl₂.8H₂O – Zircônia Hidratada.

ZSM-5 – Suporte para catalisador composto de silício e alumínio.

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

γ -alumina – Alumina na forma γ .

γ -zeólita – Zeólita na forma γ .

δ -alumina – Alumina na forma δ .

η -Al₂O₃ – Alumina na forma η .

θ -alumina – Alumina na forma θ .

α -alumina – Alumina na forma α

θ – Razão entre as concentrações iniciais dos reagentes B e A.

μm – Unidade de medida de comprimento, micrômetros.

RESUMO

A produção de biodiesel é realizada pela reação de transesterificação, que pode ser catalisada por um agente ácido ou básico, sendo um exemplo dentre as reações de esterificação existentes. No presente trabalho estudou-se a reação homogênea de esterificação do ácido esteárico, formando o estearato de metila ou etila, bem como desenvolveu-se um catalisador heterogêneo para realizar a mesma reação. O catalisador heterogêneo da reação de esterificação tem um propósito de ser aplicado futuramente para a petroquímica de produção do biodiesel, que é de grande importância na substituição do diesel. Atualmente catalisadores do tipo HPAs (heteropoliácidos) estão sendo utilizados em reações catalíticas tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, por apresentarem um alto potencial catalítico. Para iniciar o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, foram realizadas reações de esterificação em fase homogênea catalisada com os HPAs, e também sua impregnação em suportes pulverizados de alumina, sílica e outros materiais a fim de investigar a viabilidade econômica da rota de reação. Utilizou-se uma ferramenta de planejamento experimental para otimizar as condições de impregnação desses suportes com os HPAs e também para encontrar as melhores condições reacionais. A cromatografia foi utilizada para quantificar os ésteres obtidos nas reações e, através de análise por ultravioleta investigou-se se o catalisador heterogêneo estava sendo lixiviado durante as reações. Os resultados obtidos para a conversão da reação de esterificação em meio homogêneo foram utilizadas como referência para a otimização dos parâmetros básicos de impregnação dos HPAs. A temperatura de calcinação é um parâmetro importante para que haja total oxidação do heteropoliácido no interior do suporte e não ocorra a lixiviação durante a reação. Na reação homogênea, a conversão obtida foi de 100 % em um tempo de 4 horas com 5 % de ácido fosfotúngstico. A reação heterogênea apresentou uma conversão de 78 % em um tempo de 4 horas com 12 % de suporte impregnado e calcinado a 550 °C. As condições de preparo do catalisador foram otimizadas assim como a reação heterogênea. A lixiviação do ponto otimizado foi a mínima possível em torno de 0,8 ppm. Os resultados obtidos no trabalho contribuem para o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo à base de HPAs que poderá ser utilizado na produção de biodiesel e em outras sínteses.

Palavras-chave: heteropoliácidos, ácido fosfotúngstico, catálise homogênea, catálise heterogênea, suportes para catálise.

ABSTRACT

The production of biodiesel is carried out by transesterification reaction, that can be catalyzed by an acid or basic agent. The transesterification reaction is one example amongst the existing reactions of esterification. In the present work it has been studied stearic acid homogeneous esterification reaction, producing methyl or ethyl stearate, as well as it has developed a heterogeneous catalyst to carry out the same reaction. The heterogeneous catalyst has the purpose of being applied in the future to the petrochemical biodiesel production, which has a great importance to substitute the ordinary diesel. Currently HPAs catalysts types (heteropolyacids) are being used in catalytic reactions as much in homogeneous phase as in heterogeneous phase, due to presenting a high reactive potential. To start the development of a heterogeneous catalyst for the biodiesel production, the esterification reactions were performed in homogeneous phase with HPAs, and their impregnation at the supports sprayed of alumina, silica and other materials were investigated the economic viability of the route reaction. It has been used an experimental design tool to optimize the impregnation conditions of these supports with HPAs and also to find the best reactional conditions. Chromatography was used to quantify the obtained esters in the reactions and, through ultraviolet analysis it was detected if the heterogeneous catalyst was being leached during the reactions. The obtained results for the esterification reaction conversion in a homogeneous were employed as a reference for the optimization of the basic parameters to the HPAs impregnation. The calcination temperature is an important parameter to assure the complete oxidation of heteropolyacid into the support and, in order to avoid the leaching during the reaction. In the homogeneous reaction, the conversion obtained was of 100 % within the time of 4 hours, with 5% of phosphotungstic acid. The heterogeneous reaction showed the conversion obtained was of 78 % within the time of 4 hours, with 12 % of support impregnated with phosphotungstic acid and calcined at 550 °C. The conditions to prepare the catalyst were optimized as well the heterogeneous reactions. The leaching presented was the minimal possible around the 0,8 ppm. The obtained results in this work contribute to develop a heterogeneous catalyst its based on HPAs that will be utilized in the biodiesel production and in the other syntheses.

Key words: heteropolyacids, phosphotungstic acid, homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst, catalyst supports.

1 INTRODUÇÃO

Como o biodiesel é um combustível renovável, produzido a partir de insumos amplamente disponíveis no país (óleos vegetais e álcool etílico), o uso do mesmo possibilita a economia, a geração de emprego e a redução da emissão de gases. Além disso, o nível de emissão de dióxido de carbono emitido por esse combustível na atmosfera é menor do que o gerado por combustíveis fósseis, e conseqüentemente, colaborando com a diminuição do efeito estufa (WANG, 2006).

O biodiesel é um substituto do diesel convencional, obtido através da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais e um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são o biodiesel (um éster) e glicerol. Quando a reação se realiza através da rota etílica, por ser este um álcool de fonte renovável, o biodiesel torna-se um combustível de uma fonte totalmente recuperável cuja utilização tem emissões consideradas nulas.

A produção de biodiesel é de grande importância para o Brasil e também para os demais países, principalmente do ponto de vista ambiental. O uso de biodiesel em substituição ao diesel (100 % de biodiesel) reduz significativamente as emissões de poluentes, podendo atingir 98 % de redução de enxofre, 30 % de aromáticos e 50 % de material particulado e, no mínimo, 78 % de gases do efeito estufa. O biodiesel pode, entretanto, ser misturado ao diesel em quaisquer proporções, sendo que a redução de emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes são calculados em função desta proporcionalidade.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por um composto ácido (H_2SO_4 ou HNO_3) ou alcalino (NaOH ou KOH). Atualmente existem muitos outros estudos em catálise de reações de transesterificação para produção de biodiesel, no qual se estudam catalisadores heterogêneos utilizando suportes como a alumina, a sílica, a zircônia, entre outros impregnados com diversos compostos, como ácidos, sais, heteropoliácidos e outros.

A escolha adequada do catalisador para qualquer tipo de reação, sendo ele homogêneo ou heterogêneo é fundamental, pois pode viabilizar economicamente um processo industrial. Atualmente são utilizados catalisadores homogêneos em reações de esterificação e transesterificação, como os ácidos sulfúrico ou nítrico se

o catalisador for ácido, ou hidróxidos de sódio ou de potássio se for básica. A esterificação é a reação entre um ácido orgânico e um álcool, produzindo éster e água. Já a transesterificação é uma reação onde os grupos funcionais são substituídos na posição trans. Já existem estudos na utilização de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação e transesterificação, como a reação de esterificação do ácido palmítico com um catalisador heterogêneo baseado em sílica impregnado com heteropoliácidos (CAETANO *et al.*, 2008), mas ainda há muito a ser acrescentado cientificamente no estudo desses compostos, como por exemplo, a utilização de novos suportes como a alumina, sílica, zeólitas e outros, impregnados com os heteropoliácidos.

Os heteropoliácidos podem ser usados tanto em catálise homogênea como em catálise heterogênea devido às suas propriedades especiais, como possuir uma alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e uma alta estabilidade térmica no estado sólido. Como os heteropoliácidos são altamente solúveis, é garantida a sua impregnação nos suportes dos catalisadores. Hoje, a catálise por heteropoliácidos (HPAs) é uma área bem estabelecida. Sem dúvida, é uma das mais bem sucedidas áreas em catálise contemporânea, onde sistemáticas de estudos dos catalisadores HPAs no nível molecular levaram a uma seqüência em larga escala de aplicações industriais. Os HPAs, ao contrário dos óxidos metálicos e zeólitas, têm estruturas iônicas discretas e móveis. Eles possuem uma forte acidez de Brønsted e propriedades de redox adequadas, que podem ser sintonizadas através da variação da composição química dos HPAs. Por conseguinte, catálise ácida e oxidação catalítica são as duas principais áreas de catálise por heteropoliácidos.

Sabe-se que as reações de esterificação já estão sendo estudadas por muito tempo, por isso, através desse trabalho pretende-se apresentar um catalisador heterogêneo suportado impregnado por um isopolimetallato que possa ser utilizado como agente catalítico na reação de esterificação de um ácido graxo. É de grande interesse que esse catalisador venha a fornecer bons rendimentos, pois o mesmo pode ser aplicado posteriormente em reações de transesterificação para produção de biodiesel.

O presente trabalho possui caráter exploratório e servirá de estudo para outros trabalhos a serem desenvolvidos no futuro, como por exemplo, a utilização deste catalisador em reações de produção contínua de biodiesel. Para este estudo foi escolhida a reação de esterificação do ácido esteárico com metanol pela

facilidade de reação. A partir dessa problemática, estuda-se um catalisador heterogêneo que possibilite o melhor rendimento possível. O catalisador heterogêneo é composto de um suporte impregnado com um heteropoliácido. No presente trabalho foram estudados os ácidos fosfotúngstico, fosfomolibdico e o sílico túngstico. Essa pesquisa visa encontrar um catalisador capaz de promover a reação que seja mais facilmente separado do produto final do que em uma reação homogênea.

Escolheu-se o uso de álcool metílico, pois apesar de sua toxicidade, sua reação com um ácido graxo é garantida, sendo que o álcool etílico pode apresentar problemas de conversão na reação caso exista algum ganho de umidade. Dentre os ácidos graxos, destaca-se o ácido esteárico, pois a reação de esterificação deste ácido com o metanol produz o estearato de metila que é um dos produtos existentes no biodiesel. Como catalisador heterogêneo foi utilizado uma sílica impregnada com o ácido fosfotúngstico, pois apresentou melhor conversão final.

A contribuição científica do trabalho é gerar as bases para desenvolvimento de um catalisador heterogêneo para ser utilizado em reações de biodiesel que gere um produto mais fácil de ser separado e com uma produção menor de componentes indesejáveis. O trabalho é muito importante na área de catálise já que vêm proporcionar um catalisador que em pequena quantidade na reação, apresenta ótimas conversões. A produção de biodiesel hoje ainda deve ser otimizada, e assim será possível produzir biocombustível de uma maneira mais limpa e econômica se comparada ao processo atualmente utilizado.

Neste trabalho foi obtido um catalisador heterogêneo composto de um suporte (sílica) impregnado com o ácido fosfotúngstico. Estudou-se a temperatura de calcinação dos suportes, a quantidade do ácido fosfotúngstico para impregnar os suportes, com objetivo de otimização da reação de esterificação.

Os desafios enfrentados foram muitos, como a escolha de um heteropoliácido reativo para a catálise heterogênea, o suporte que apresentasse uma melhor impregnação, a secagem e a calcinação do suporte impregnado, a impregnação efetiva do suporte para que a lixiviação do heteropoliácido seja a menor possível, otimização das condições de preparo do catalisador heterogêneo, otimizar a reação de esterificação, entre outros.

Assim, o objetivo geral do trabalho é investigar o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo, imobilizando o ácido fosfotúngstico na sílica, para ser aplicado em reações de esterificação. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Escolha dos ácidos a serem trabalhados, testes em fase homogênea e heterogênea com o ácido fosfotúngstico, o ácido fosfomolibdico e o ácido sílico túngstico.
- b) Planejamento experimental para otimização das condições de impregnação do catalisador.
- c) Planejamento experimental para otimizar as condições reacionais.
- d) Impregnação do ácido fosfotúngstico na sílica, até preencher os poros do suporte e na sequência calcinação do catalisador impregnado na temperatura definida em um planejamento experimental, para total oxidação do heteropoliácido.
- e) Uso dos catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos com metanol.
- f) Avaliação do grau de lixiviação (remoção do ácido impregnado no catalisador sólido) do ácido durante a reação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CATÁLISE

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue freqüentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Catalisadores químicos comerciais são extremamente importantes; sabe-se que os mesmos têm sido utilizados pela humanidade por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram na produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantia da batelada anterior para fazer a nova batelada (FOGLER, 2002).

2.1.1 Catálise heterogênea

Catálise heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH; NOTHEISZ, 1999).

No Brasil, é surpreendente constatar que apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, somente no início dos anos 1970 começaram a surgir as primeiras atividades de

pesquisa em catálise no país. Essas atividades, realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em nível acadêmico e industrial, estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos. Essa característica se mantém até hoje como a principal atividade na área de catálise (DUPONT, 2002).

O Brasil possui uma das duas maiores reservas de bauxita do mundo, ao lado da Austrália, sendo, portanto, grande fornecedor de alumina. Isto confere um viés econômico importante ao estudo de catálise, embora atualmente, apenas 10% da produção mundial de alumina são destinadas para fins tecnológicos, ou seja, os 90% restantes são transformados em alumínio metálico. Também existe a desativação devido ao coqueamento do catalisador (SUGIMOTO, 2007).

2.1.2 Propriedades do catalisador

Como uma reação catalítica ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área interfacial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa; o sólido contém muitos poros de diâmetro pequeno e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é surpreendentemente grande. Um catalisador de craqueamento típico de sílica-alumina possui um volume de poros de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um raio médio de poro de 4 nm. A área superficial correspondente é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Um catalisador que tem uma grande área resultante de poros é chamado de catalisador poroso (FOGLER, 2002).

Nem todos os catalisadores precisam da grande superfície fornecida por uma estrutura porosa. Alguns são suficientemente ativos de forma que o esforço requerido para criar um catalisador poroso seria um desperdício. Para tais situações, um tipo de catalisador a ser considerado é o catalisador monolítico, que é encontrado normalmente em processos onde a perda e remoção de calor são de grande importância (FOGLER, 2002).

A maioria dos catalisadores não mantém sua atividade nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação, ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as

porções ativas da superfície do catalisador. Este último processo poderá ser ou envenenamento, ou entupimento do catalisador (REGALBUTO, 2007).

2.1.3 Preparação dos catalisadores

As bases teóricas da preparação dos catalisadores vêm sendo estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Sabe-se que um catalisador mássico é aquele no qual todo volume é a fase ativa, ou seja, não há diferença entre a natureza química da superfície e o interior do sólido. Já o catalisador suportado é aquele em que a fase ativa é dispersa sobre um material usualmente inerte e poroso. A caracterização dos catalisadores é uma questão de interesse muito atual, uma vez que podem proporcionar uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais dos fenômenos catalíticos e ajudando, assim, no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.

A maioria dos catalisadores pode atuar como um suporte estrutural ou não, como no caso da alumina e da sílica, que podem atuar como um suporte ou não dependendo da aplicação.

Existem dois tipos de processos, conhecidos como método de precipitação e método de impregnação, que são usados na fabricação dos catalisadores. O primeiro método envolve um estágio inicial de mistura de duas ou mais soluções ou suspensões, causando a precipitação e em seguida pelo processo de filtração, lavagem, secagem, conformação e aquecimento do material. Altas temperaturas podem ser aplicadas para prover a homogeneização e a formação dos compostos pela difusão térmica e a reação no estado sólido, mas esse processo usualmente causa um grau indesejado de sinterização (processo em que duas ou mais partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão dos átomos das duas redes cristalinas) e conseqüente perda de área de superfície (REGALBUTO, 2007).

A etapa de impregnação tem um forte impacto sobre a qualidade final do catalisador, o que depende do método de impregnação específico, do material a ser

impregnado, das propriedades das partículas, da natureza das substâncias ativas, e as condições de secagem. A impregnação é um método mais fácil no processo de fabricação de um catalisador. O suporte poroso ativado, por secagem e desidratação é colocado em contato com uma solução, usualmente aquosa, de um ou mais compostos metálicos. Após secagem o material é calcinado para oxidação do HPA no suporte ou reativado para ser utilizado novamente.

As técnicas de impregnação requerem um equipamento de dimensões menores, pois os processos de filtração e lavagem não são necessários. O alto carregamento do catalisador com substâncias ativas é obtido com maior facilidade no processo de precipitação do que no de impregnação. Como descrito anteriormente, a fabricação de catalisadores através do processo de impregnação compreende duas etapas principais, ou seja, a impregnação propriamente dita, e a subsequente secagem, eventualmente seguida de calcinação ou redução, em que o metal é transformado em suas formas ativas. (REGALBUTO, 2007).

Vázquez, *et al.* (2000), impregnaram soluções de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfomolibdico com n moléculas de água) e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfotúngstico com n moléculas de água) na sílica. O solvente utilizado foi uma mistura de água desmineralizada com etanol de 96% de pureza, em uma razão volumétrica de 1:1. A solução concentrada obtida, a qual foi impregnada no catalisador foi de 120 g Mo (molibidênio) ou W (tungstênio)/L. Eles suportaram a solução em uma sílica (SiO_2) com área superficial específica de $311 \text{ m}^2/\text{g}$ e que apresentava um tamanho médio de poros de 3,4 nm. Suportaram também a solução na sílica usando a técnica de impregnação de equilíbrio, que consiste no contato do suporte com a solução de impregnação durante um tempo mínimo de ao menos 24 horas para impregnação efetiva do ácido no suporte.

Os experimentos ocorreram a 20°C onde 1 g de suporte foi colocada em contato com 4 mL de solução sob constante agitação. O tempo de contato foi de 72 horas, para que fosse longo o suficiente para que o equilíbrio de adsorção e dessorção fossem atingidos. Após esse tempo de preparo da solução, o sólido e a solução foram separados por centrifugação e o catalisador foi seco em temperatura ambiente durante 24 horas e após essa secagem o material foi calcinado a uma temperatura de 200°C durante 3 horas. A conversão obtida foi de 99,6 % com o ácido fosfotúngstico impregnado e de 99,8 % com o ácido fosfomolibdico impregnados na sílica. Essas reações tiveram duração de 30 min.

Chimienti, *et al.* (2001) impregnaram soluções de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (TPA – ácido fosfotúngstico) e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (TSA – ácido sílico túngstico). A impregnação foi realizada preparando-se uma mistura de água desmineralizada com etanol 96 % de pureza, numa razão volumétrica de 1:1, que foi utilizada como solvente. O suporte utilizado foi o carvão ativado vendido comercialmente, moído em partículas com tamanho médio de 1 mm, com área superficial de 960 m^2/g , apresentando volume de poros de 0,33 cm^3/g e diâmetro médio dos poros de 2 nm. O carvão, após a lavagem e do seu tratamento químico, apresentou área específica de 806 m^2/g e a medida do diâmetro médio do poro em torno de 2 nm.

O catalisador baseado no TPA ou TSA suportado no carbono foi obtido usando a técnica de impregnação de equilíbrio. Os experimentos de impregnação ocorreram a uma temperatura de 20 °C, onde 1 g de suporte ficou em contato com 4 mL de solução sob constante agitação durante 72 horas, um tempo maior que o requerido para garantir o equilíbrio no processo de adsorção – dessorção. Obtiveram conversões de 10 % e 25 % com o ácido sílico túngstico e o ácido fosfomolibdico respectivamente, impregnados no carvão.

Jinzhang, *et al.* (2007), impregnaram uma solução de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Uma mistura de água destilada e etanol, em uma razão volumétrica de 1:1, foi utilizada como solvente. O catalisador foi suportado em alumina neutra utilizando a técnica de impregnação de equilíbrio. O experimento de impregnação foi realizado a uma temperatura de 25 °C deixando em contato 1 g do suporte com 5 mL da solução sob contínua agitação durante 24 horas, para garantir o equilíbrio no processo de adsorção – dessorção. O tempo de equilíbrio foi confirmado, pela cinética de adsorção testada previamente. Rendimentos de 60,5 a 86,7 % foram alcançados, utilizando 0,5 % desse catalisador, em uma reação que teve duração de 1 hora. Esse catalisador foi utilizado na síntese de acetais e cetais.

Zhao, *et al.* (2007), impregnaram o ácido fosfotúngstico na sílica. Primeiramente uma solução aquosa de metanol foi preparada com o ácido fosfotúngstico e foi acrescido o suporte nessa solução, sendo deixado por um período de 24 horas a temperatura ambiente. O suporte era sílica com tamanho médio de partícula entre 20 e 40 mesh que chamaram de HPW/ SiO_2 -1. O HPW/ SiO_2 -2 (os números 1 e 2 representam o tamanho médio dos poros da sílica utilizada em cada impregnação) foi impregnado com 20 % do do HPW (ácido

fosfotúngstico). O material impregnado então foi seco a 120 °C e calcinado a 200 °C por 4 horas.

Prepararam um outro suporte que consistia também do ácido fosfotúngstico impregnado na sílica pelo método sol-gel, e denominaram esse suporte de HPW/SiO₂-2. Uma quantidade de ácido fosfotúngstico foi dissolvido em água destilada, tetraetil ortosilicato e n-butanol foram adicionados nessa solução a uma razão molar de 1:1, e a razão molar do tetraetil ortosilicato em relação à água de 10:1. O pH foi mantido em 4. A mistura foi agitada continuamente em um banho a 80 °C até que se formasse um gel, que foi deixado em repouso por 4 horas. A amostra foi seca a 80 °C até atingir massa constante. O HPW/SiO₂-2 foi impregnado com 20 % de HPW. O HPW/SiO₂-3 (o número 3 representa uma sílica com tamanho médio de poros diferentes da sílica 1 e 2 comentada acima) também foi preparado pela técnica sol-gel, mas o solvente utilizado foi um líquido iônico preparado pelo autor que foi adicionado após a mistura ter formado um solução clara. Foi então realizada uma extração do líquido iônico com diclorometano, e após essa etapa a amostra foi seca a 80 °C. O HPW/SiO₂-3 foi impregnado com 20 % de HPW. O catalisador foi utilizado na nitração do benzeno a nitrobenzeno e as conversões foram de 82,4 %, 85,1 % e 84,7 %, com HPW/SiO₂-1, HPW/SiO₂-2 e o HPW/SiO₂-3, respectivamente.

2.1.4 Suportes para catalisadores

O suporte do catalisador pode contribuir para melhorar a atividade catalítica, dependendo da reação e das condições reacionais. Ele pode ajudar a estabilizar a estrutura cataliticamente ativa, e várias substâncias como a alumina ou a sílica podem desempenhar um papel duplo, agindo como um agente aglutinante em processos catalisados e também agindo como um meio de suporte para catalisador. A alumina na forma γ tem ligações ácidas fracas, por isso essa substância pode ser verdadeiramente um veículo inerte para muitas reações, ou seja, a mesma atua somente como um agente suporte do composto ativo para catálise heterogênea. Por outro lado, ela pode ser utilizada por si só como um catalisador, como na desidratação de um álcool. A seleção de um suporte é baseada em certas características desejáveis. Além de possíveis efeitos químicos, certas propriedades físicas são importantes:

- a) inerte de reações indesejáveis;
- b) propriedades mecânicas adequadas, incluindo resistência ao atrito, dureza e alto poder compressivo;
- c) estabilidade da reação sob condições de regeneração;
- d) área de superfície;
- e) porosidade, incluindo poros de tamanho médio e distribuição do tamanho dos poros. Uma área de superfície grande implica em poros pequenos. Poros médios menores que 2 nm, podem estar conectados diretamente no preparo do catalisador, especialmente se elevadas cargas são procuradas;
- f) baixo custo (SATTERFIELD, 1991).

De uma ampla variedade de materiais possíveis, destacam-se quatro que atendem aos quesitos acima, e por essa causa são os mais usados, que são a alumina, a sílica, o carvão ativado e a zeólita; a titânia e a resina de troca iônica também são utilizadas como suportes para catalisadores entre outros materiais (JUAN; ZHANG; YARMO, 2007). Dos quatro primeiros, a alumina, é o mais utilizado industrialmente.

2.1.4.1 Alumina

A alumina é o suporte mais amplamente utilizado, porque é barato, estruturalmente estável e pode ser preparado com uma grande variedade de tamanho e distribuição dos poros. Materiais comercialmente desejáveis devem apresentar uma área superficial no intervalo de 100 a 600 m²/g.

São geralmente preparadas por desidratação de diversos hidróxidos de alumínio, mas mesmo que o hidróxido seja um gel, é convertido para uma forma cristalina sob envelhecimento e/ou aquecimento. A alumina também contém impurezas, como sódio e ferro, resultado do processo de fabricação. Para alguns catalisadores os fabricantes de catalisadores ou os seus fornecedores podem ter problemas consideráveis para produzir uma alumina de alta pureza. Deve-se realizar um processo especial começando com a alta pureza do alumínio metálico ou dos compostos de alumínio. Essas aluminas se tornam onerosas em relação às

aluminas preparadas a partir da bauxita e são usadas principalmente para melhorias catalíticas.

As aluminas mais importantes utilizadas como suporte para o catalisador são as aluminas de transição. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a de maior interesse, uma vez que possui uma elevada área superficial e é relativamente estável ao longo do intervalo de temperatura de interesse para a maioria das reações catalíticas. A forma $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve grande interesse no passado, porque é inerentemente mais ácida do que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por isso tornou-se um instrumento útil no controle das melhorias catalíticas (OTHMAN; KIM; 2007).

Ambas as estruturas η e γ têm uma forma cristalográfica em que átomos de oxigênio estão dispostos em forma semelhante à estrutura de um espinélio como mostrado na figura 2.1, designação comum aos minerais do grupo dos espinélios, constituídos essencialmente de aluminatos de magnésio, podendo o magnésio ser substituído, em proporções variáveis, por ferro, manganês ou zinco, e o alumínio, parcialmente, por ferro ou cromo. Na forma MgAl_2O_4 (aluminato de magnésio), a estrutura η é mais distorcida que a estrutura γ . Todos os íons de oxigênio em uma estrutura espinélio são equivalentes, formando um arranjo cúbico completamente fechado. Os íons de oxigênio são muito maiores do que os cátions, e estes últimos se encaixam em dois tipos de espaços, octaédrico (rodeado por seis átomos) e tetraédrico (rodeado por quatro átomos), que estão posicionados entre os íons de oxigênio na estrutura (SATTERFIELD, 1991).

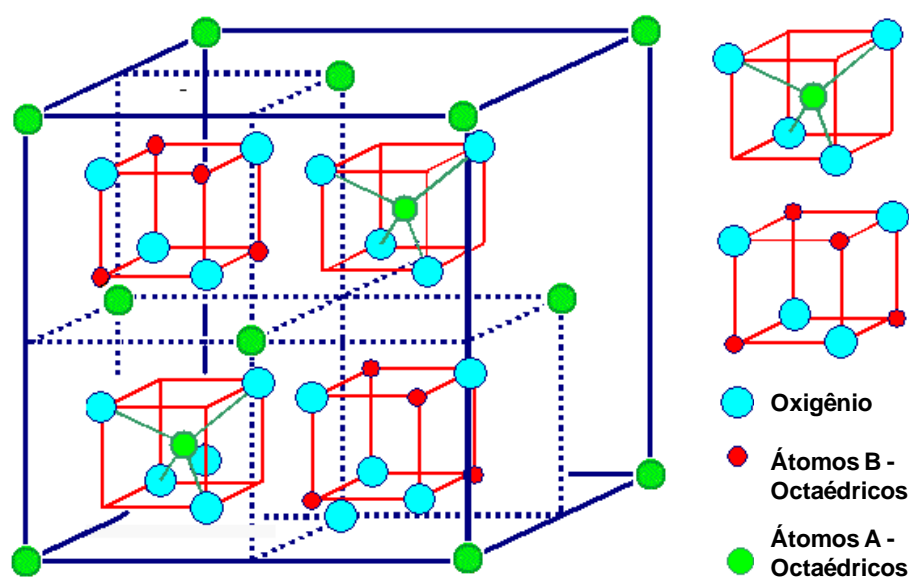
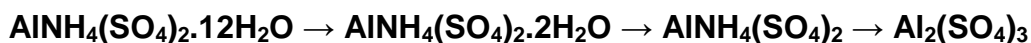


FIGURA 2.1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UM ESPINÉLIO.
FONTE: BIONDO (2005)

A α -alumina tri-hidratada também pode ser preparada por outros processos, mas como os derivados do aluminato de sódio apresentam de 0,2 a 0,3 % de Na_2O , deve haver uma lavagem com ácido clorídrico diluído. A presença de sódio na alumina pode ser nociva à saúde para várias aplicações catalíticas. Nas temperaturas de 200 a 300 °C o sódio pode migrar para a superfície e reagir com o ingrediente ativo do catalisador. Também pode acelerar o processo de *sinterização*, que tem importância especial, em altas temperaturas (SATTERFIELD, 1991).

Conversões entre as diferentes fases da alumina podem ocorrer de forma não tão fácil durante as várias etapas de precipitação, envelhecimento, secagem, e calcinação, de forma que as aluminas comerciais consistem de uma mistura de fases. A γ -alumina é obtida a partir da calcinação do alúmen de amônio sintetizado, e conforme ocorre o aquecimento, o material passa por transformações até atingir a temperatura de 1200 °C, como pode ser visto na figura 2.2. (SMITH; NOTHEISZ, 1999).



alumina amorfa \rightarrow γ -alumina \rightarrow δ -alumina \rightarrow θ -alumina \rightarrow α -alumina

FIGURA 2.2 – FORMAS QUE A ALUMINA ASSUME DIANTE AQUECIMENTO NA SUA FABRICAÇÃO ATÉ 1200 °C.

FONTE: FLORES, NEVES (1997)

Acima de 1100 °C a δ -alumina é convertida para a θ -alumina, que em seguida vai para a α -alumina com o rompimento da estrutura e a formação de um material denso. A forma θ pode ser estabilizada pela adição de óxidos terrosos raros ou outros aditivos.

A natureza dos vários aditivos e impurezas presentes, bem como o ambiente podem ter um efeito marcante na estabilidade do suporte sob alta temperatura. Termodinamicamente, a α -alumina hexagonal é a forma estável para todas as temperaturas, e as demais estruturas são freqüentemente conhecidas como aluminas de transição, que são não hidratadas e mais ou menos cristalinas (ISUPOV *et al.*, 2001).

As figuras 2.3 e 2.4 mostram as formas cristalinas da α e da γ alumina respectivamente.

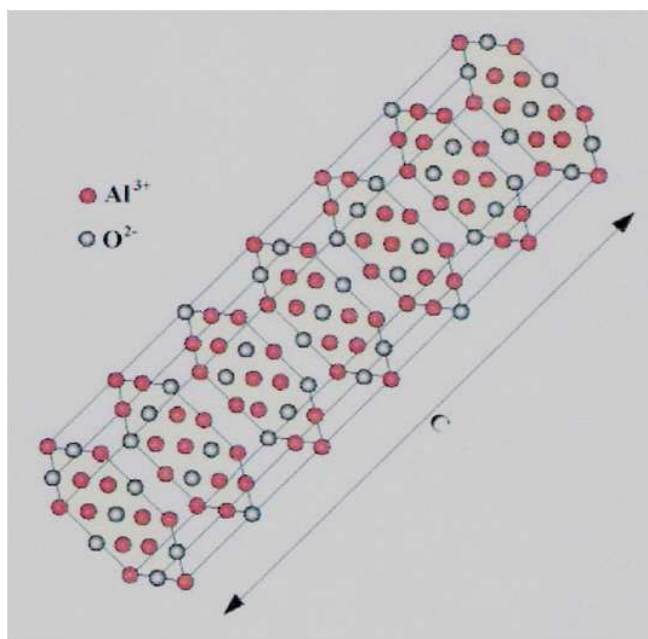


FIGURA 2.3 – ESTRUTURA CRISTALINA DA α – ALUMINA.
 FONTE: CAVA (2003)

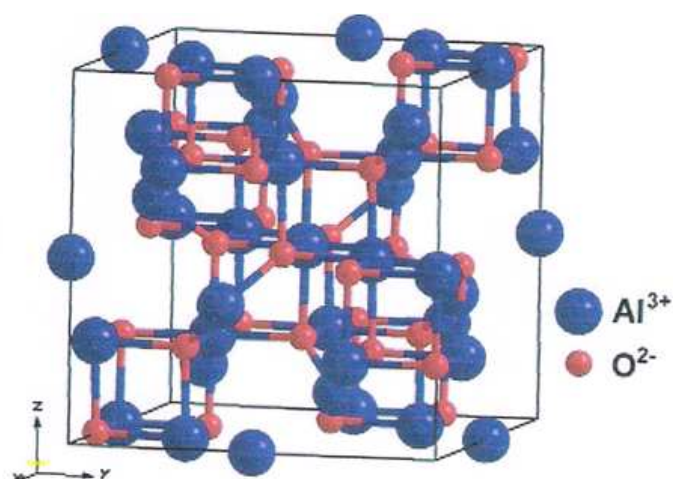


FIGURA 2.4 – ESTRUTURA CRISTALINA DA γ – ALUMINA.
 FONTE: CAVA (2003)

As aluminas formadas em temperaturas de cerca de 300 °C não são hidratadas, mas contém uma pequena quantidade de água de constituição, que é gradualmente aumentada no aquecimento a temperaturas mais altas. A conversão dos grupos OH em água no aquecimento deixa para trás uma estrutura que, expostas com átomos de alumínio, comportam-se como um ácido de Lewis. Além disso, um tipo de acidez de Brönsted existe decorrente dos grupos OH (SATTERFIELD, 1991).

Além da alta área de superficial das aluminas de interesse como suporte para o catalisador, normalmente exibem uma acidez intrinsecamente fraca, o que pode ser reforçada por vestígios de impurezas comuns tais como cloretos, óxido de ferro, ou sulfatos, como podem ser encontrados em aluminas produzidas pelo processo Bayer (MAZLOUMI *et al.*, 2007). Uma acidez mais forte pode ser produzida pela incorporação de halogênios tais como cloretos ou fluoretos na estrutura para catalisar reações de diversos hidrocarbonetos (SATTERFIELD, 1991).

Uma forma de se obter um catalisador heterogêneo mais ativo é realizando a impregnação da alumina com os heteropoliácidos (HPAs). A quantidade de HPAs que pode ser adsorvida na alumina sol-gel, por exemplo, é em torno de 1,86 mg/m² e na alumina comercial é em torno de 0,84 mg/m². A maior tendência da alumina sol-gel adsorver os HPAs em comparação com a alumina comercial é atribuída à superfície rica em hidroxilas. A forte interação entre os HPAs e os grupos OH pode ser interpretada como a transferência de cátions do ácido forte, os HPAs, para os grupos OH da superfície da alumina (TARLANI *et al.*, 2005).

2.1.4.2 Sílica

A maneira mais comum de preparo da sílica gel é através da mistura de uma solução “aquosa de vidro”, que consiste de orto-silicatos (Na₄SiO₄), meta-silicatos (NaSiO₃), e compostos relacionados. Como o pH é reduzido, uma polimerização e um processo de condensação substituem o pH, que podem ser visualizados inicialmente como o ácido silícico [Si(OH)₄]. Essa polimerização com a condensação dos grupos SiOH formam um polímero indefinido em que os contornos primeiramente são do tipo Si-O-Si. Estes precipitados são como um gel ou como um colóide, cujas propriedades dependem dos procedimentos de mistura, da presença de núcleos, dos eletrólitos, da temperatura, do envelhecimento, etc. Uma água de potássio vítrea pode ser utilizada na formulação de um catalisador, quando algumas quantidades de potássio são desejadas no produto final, mas não sódio (SMITH; NOTHEISZ, 1999).

Por um controle adequado, é obtido um hidrogel que é constituído de micelas que possuem forma aproximadamente esférica. Durante a secagem, as micelas não crescem apreciavelmente, em especial se o líquido está a uma temperatura e pressão supercríticas. Materiais geralmente comercializados têm uma

grande área superficial, tão elevada como cerca de $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Na média, o diâmetro dos poros é correspondentemente muito baixo, geralmente variando de 2,5 a 5 nm. Estes poros são, no entanto, consideravelmente maiores do que nas zeólitas e são substancialmente maiores do que o tamanho da maioria das moléculas reativas de interesse. Normalmente os macroporos não estão presentes, ao contrário das aluminas que apresentam macroporos com áreas elevadas. Conseqüentemente, os problemas de difusão podem ser maiores com a sílica gel do que com as aluminas disponíveis (SATTERFIELD, 1991).

A sílica gel é geralmente mais difícil de ser usada do que a alumina, pois não é tão mecanicamente irregular, mas é, na maioria das vezes, mais inerte. Produtos tipicamente comercializados contêm pequenas quantidades de impurezas como o sódio, cálcio, ferro, e alumínio na razão de concentração de centenas de partes por milhão. O produto final deverá estar cuidadosamente seco como um gel ou como uma sílica porosa, sendo chamado de sílica gel. À temperatura ambiente, a superfície da sílica consiste de uma camada de grupos SiOH com água absorvida fisicamente. A maior parte da água é removida após a secagem com ar à temperatura de 150 a 200 °C. Os grupos SiOH são deixados na superfície, e os mesmos são perdidos progressivamente com o aumento da temperatura. Alguns grupos do tipo Si-O-Si podem também estar presentes na superfície (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1997).

As partículas de sílica são compostas de tetraedros ligados entre si pelos seus vértices. Cada vértice está ocupado por um oxigênio comum a dois tetraedros. A estrutura interna dos tetraedros na forma cristalina apresenta-se com formas orientadas, com estes ligados de modo a criar uma rede tridimensional orientada, enquanto que nas formas amorfas é formada uma rede aleatória, com estrutura interna desordenada (ERTL *et al.*, 2008). Na Figura 2.5, apresenta-se uma esquematização das estruturas nas suas formas cristalina e amorfa.

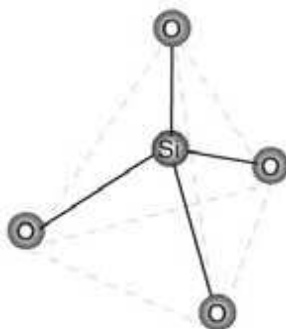


FIGURA 2.5 – TETRAEDRO DE SÍLICA
 FONTE: SANTOS, BRITO (2008)

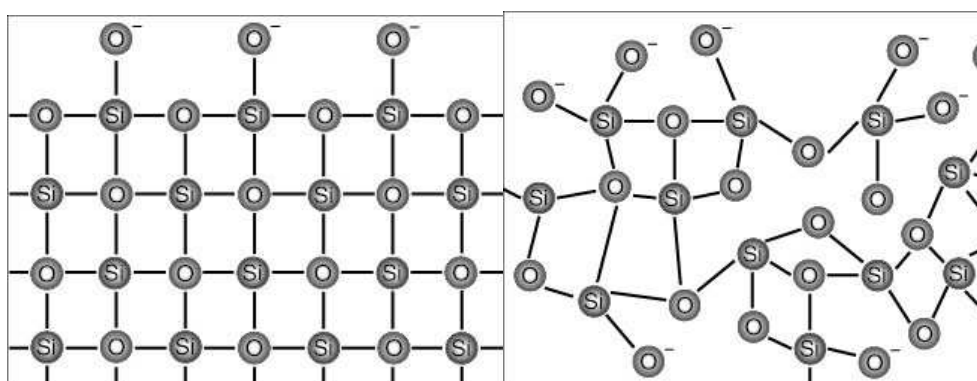


FIGURA 2.6 – SÍLICA CRISTALINA (ESQUERDA) E SÍLICA AMORFA (DIREITA)
 FONTE: SANTOS, BRITO (2008)

A estrutura da sílica no plano, com a superfície não hidratada apresenta-se com as cargas neutralizadas e equilibrada interiormente, enquanto que na superfície o íon oxigênio está ligado somente a um íon de silício, ficando uma carga negativa desequilibrada (SANTOS; BRITO, 2008).

Na superfície dos cristais, o tetraedro não fica completo e as cargas negativas do oxigênio e as positivas do silício não são compensadas. O íon H^+ combina-se com o O^{2-} na presença de água, enquanto que o íon hidroxila OH^- se combina com o Si^{4+} , concluindo deste modo o tetraedro e formando uma superfície com grupos OH (SANTOS; BRITO, 2008).

A ligação mais débil do íon hidrogênio com o oxigênio relativamente ao grupo OH, potencializa a produção de íons H^+ livres por ionização em meio aquoso. A libertação de algum hidrogênio durante a ionização torna a superfície das partículas de sílica um ácido fraco. Dessa forma pode-se concluir que o ácido fosfotúngstico se liga à superfície da sílica por meio de pontes de hidrogênio (SANTOS; BRITO, 2008).

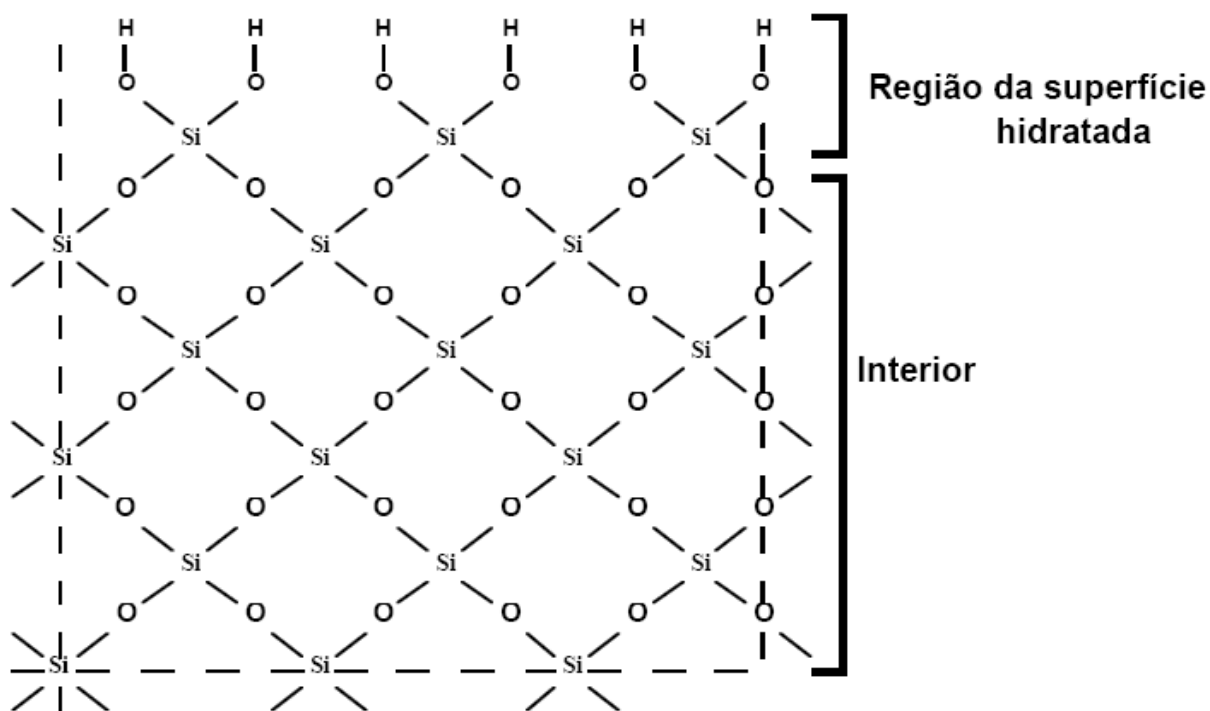


FIGURA 2.7 – ESTRUTURA DE SÍLICA NO PLANO, COM A SUPERFÍCIE HIDRATADA.
 FONTE: SANTOS, BRITO (2008)

2.1.4.3 Zeólitas

Zeólitas são alumino-silicatos hidratados com estrutura altamente cristalina, obtidas após sofrer desidratação e se desenvolver como um cristal com uma estrutura de poros uniforme apresentando diâmetros mínimos das cavidades (aberturas) de cerca de 0,3 a 1,0 nm. O tamanho das cavidades vai depender sobretudo do tipo de zeólita e secundariamente dos cátions presentes, bem como a natureza dos tratamentos como a calcinação, lixiviação, e diversos tratamentos químicos. As zeólitas são de intenso interesse no uso como catalisadores, sendo há muitos anos já estudadas devido à sua elevada atividade catalítica e alta seletividade. Em muitos casos, mas não podendo generalizar, a incomum seletividade está associada com a estrutura do poro ser extremamente fina, o que só permite que certas moléculas possam penetrar no catalisador, e que apenas alguns produtos possam sair do seu interior.

A estrutura da zeólita consiste de um quadro tridimensional de SiO₄ e AlO₄ tetraédrico, cada um dos quais contém um átomo de silício ou de alumínio no centro (figura 2.8). Eles são por vezes denominados TO₄⁻ tetraédricos onde T é um átomo de silício ou alumínio. Os átomos de oxigênio são compartilhados entre os tetraedros

adjacentes, que podem estar presentes em diferentes proporções e dispostos em uma variedade de maneiras (SATTERFIELD, 1991).

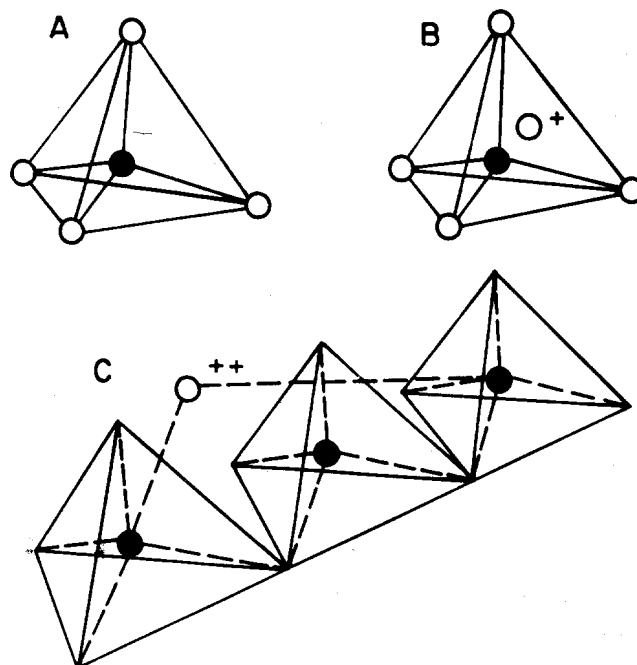


FIGURA 2.8 - UNIDADES ESTRUTURAIS BÁSICAS DAS ZEÓLITAS.

NOTA: (A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

FONTE: LUZ (1995).

Zeólitas de origem natural ou sintética (tabela 2.1) equivalentes são normalmente descritas pelo nome de um mineral, por exemplo, mordenita. Novos tipos sintéticos são habitualmente designados por uma letra ou por letras atribuídas ao grupo de pesquisadores acrescentados após o termo zeólita, por exemplo, zeólita Y ou zeólita ZMS ("zeólita Socony-Mobil") (SATTERFIELD, 1991).

TABELA 2.1 – PRINCIPAIS ZEÓLITAS NATURAIS

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
faujazitita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

FONTE: LUZ (1995).

A troca iônica na zeólita em estado sólido pode estar relacionada com fenômenos de umedecimento e espalhamento em sistemas sólido-sólido. Inicialmente foi relatado que existiam cátions em amostras de zeólitas Y reagidas com cloreto de sódio sob adição do HCl. Mais tarde, foi desenvolvida uma troca iônica no estado sólido mais como uma rota sintética para a preparação de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais alcalinos terrosos raros, e metais de transição nobres que continham zeólitas em suas estruturas, a partir de materiais que continham inicialmente H^+ , NH_4^+ , ou Na^+ . Em vários casos, a incorporação de 100 % de cátions poderia ser alcançada em apenas uma etapa da reação em estado sólido (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1997).

Também já foram realizadas migrações de Ga_2O_3 em zeólitas. Foi proposto então, a incorporação do MoO_3 nas cavidades intercristalinas da zeólita Y (figura 2.9) por meio da vaporização do MoO_3 e reação com vapor d'água a 623 K. Foi reivindicado que a estrutura da zeólita fosse mantida sob essas condições. Em altas temperaturas, no entanto, foi observada uma progressiva perda da cristalinidade. Demonstrou-se então a degradação completa da estrutura da zeólita, que aconteceu

quando se tentou incorporar Mo na zeólita Y por meio de transporte da fase gasosa do $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ a 720 K (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1997).

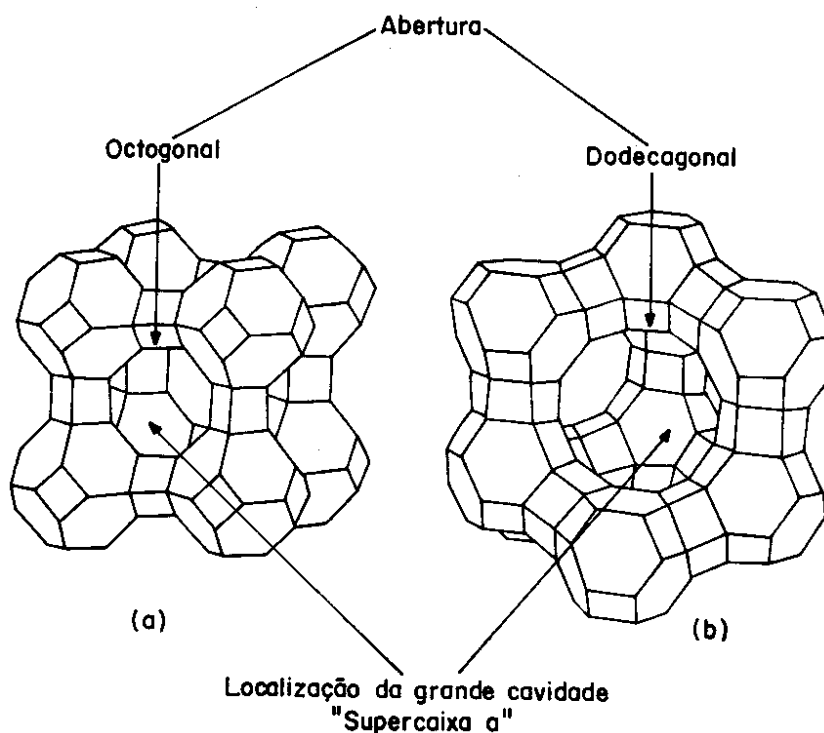


FIGURA 2.9 - ESTRUTURA DAS ZEÓLITAS: (a) A; (b) X OU Y.

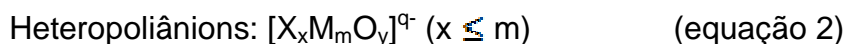
NOTA: Zeólita tipo A é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e, quando está completamente hidratada e na forma sódica, tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina. As diferenças residem na relação Si/Al intrareteicular.

FONTE: LUZ (1995).

2.1.5 Isopolimetallatos

Heteropoliácidos (HPAs) são óxidos mistos constituídos de heteropoliânions, sendo ativos tanto para catálise de oxi-redução quanto para catálise ácida. Na reação de esterificação os reagentes são aquecidos na presença do catalisador ácido que acelera o processo. Esse ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a inversa (hidrólise do éster). O estudo de heteropoliácidos em catálise tem despertado grande interesse devido às suas propriedades como baixa volatilidade, baixa tendência a corrosão, e alta seletividade e atividade para diversas reações, com destaque para o ácido 12-fosfotúngstico que é ativo tanto em catálise ácida quanto em redox (CHIMIENTI *et al.*, 2001).

Geralmente, dois tipos de polioxometalatos são identificados com base em sua composição química sendo isopoliânions ou heteropoliânions. Esses ânions podem ser representados pelas equações 1 e 2 abaixo (KOZHEVNIKOV, 2002).



onde M é o átomo conectado e X é o heteroátomo também chamado de átomo central quando localizado no centro do poliânion. A distinção entre os dois grupos é freqüentemente artificial, especialmente no caso de uma mistura de polioxometalatos. Heteropolicompostos são muito importantes para reações catalíticas, mas além de muitas outras aplicações. Os átomos mais comuns são molibdênio e tungstênio, sendo menos freqüentes os átomos de vanádio ou nióbio, mas um número muito maior de elementos podem ser trabalhados como heteroátomo. Assim, quase todos os elementos da tabela periódica podem ser incorporados em heteropoliânions e os mais trabalhados são o P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+} , etc (KOZHEVNIKOV, 2002).

2.1.5.1 Histórico

Em 1826, Berzélius foi o primeiro a sintetizar um heteropolicomposto, o sal de amônio do ácido 12-molibdofosfórico ($[NH_3]_3PMo_{12}O_{40}$) (MIOČ *et al.*, 2005). Em 1854, Struve e Svanberg prepararam heteropoliácidos de cromo e ferro, e propuseram que se tratava de sais duplos (ORESHKINA *et al.*, 2007). Em 1908, aproximadamente 750 heteropolicompostos já haviam sido classificados. Entretanto, a estrutura dos polioxometalatos permaneceu sendo um mistério por mais de um século desde seu descobrimento. Werner, Miolati, Rosenheim e Pauling propuseram uma estrutura baseada de acordo com a teoria iônica de Werner (KOZHEVNIKOV, 2002). Tal estrutura foi aceita até 1933, quando em 1934, Keggin fazendo uso de estudos de difração de raios-X, determinou a estrutura dos heteropolicompostos aceita atualmente, designada com o nome do seu descobridor (FEDOTOV; MAKSIMOVSKAYA, 2006). A figura 2.10 mostra a estrutura Keggin dos heteropoliácidos, que contém octaedros $12WO_6$ ligados pelas suas arestas e pelo

compartilhamento dos cantos, com o heteroátomo ocupando um espaço tetraédrico no centro.

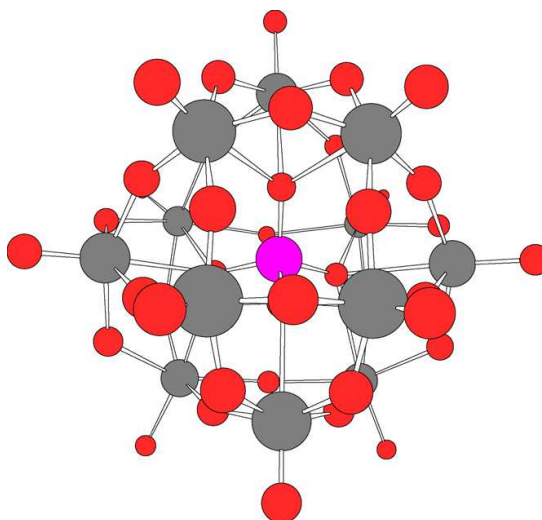


FIGURA 2.10 - ESTRUTURA DO ÍON DE KEGGIN.
 NOTA: Os círculos maiores representam átomos de alumínio; os menores são átomos de oxigênio.
 FONTE: FERRELL III *et al.* (2008)

2.1.5.2 Estrutura

Na tabela 2.2 apresenta-se um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma dessas estruturas.

TABELA 2.2 – TIPOS DE ESTRUTURAS DOS HETEROPOLICOMPOSTOS

Fórmula	Estrutura	Heteroátomos
$XM_{12}O_{40}$	Keggin	P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+}
$XM_{12}O_{42}$	Silverton	Ce^{4+} , Th^{4+}
$X_2M_{18}O_{62}$	Dawson	P^{5+} , As^{5+}
XM_9O_{32}	Waugh	Mn^{4+} , Ni^{4+}
XM_6O_{24}	Anderson	Te^{6+} , I^{7+}

FONTE: KOZHEVNIKOV, 2002.

Os heteropoliânions são formados por um átomo central M (onde M pode ser uma molécula de molibdênio ou tungstênio), o heteroátomo X tipicamente P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} ou Ge^{4+} , cercado por 2 a 18 átomos hexavalentes. Existem em torno de 36 elementos diferentes que foram identificados como um átomo central para os heteropolicompostos, e são altamente oxigenados (KRESGE *et al.*, 1994). Os HPAs

mais estudados e utilizados em catálise possuem a estrutura Keggin. A unidade básica de construção dos HPAs é o octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênio (GREENWOOD; EARNSHAW, 1994).

Isopolimolibdatos e isopolitungstatos são os heteropoliácidos mais comuns e ambos são similares com relação ao método de preparo, propriedades gerais, e suas naturezas são constituídas na maioria das vezes pela condensação do MO_6 (onde M é uma molécula de molibdênio ou de tungstênio) octaédrico através do compartilhamento dos vértices ou cantos, mas não das faces. Entretanto, eles diferem tanto quanto no detalhamento, quanto na composição e na estruturação. Somente uma espécie importante, o $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, é comum a ambas as séries de compostos, embora que o $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ exista somente na estrutura sólida e não em solução.

Diferenças importantes distinguem os sistemas molibdênio e tungstênio. O equilíbrio das espécies de molibdênio é completo em poucos minutos considerando que, para o tungstênio, esse mesmo processo pode levar até semanas. Isto se deve ao fato de que enquanto a unidade básica da maioria dos isopolimolibdatos é um MO_6 octaédrico com um par cis-oxigênio em sua extremidade, a estrutura dos isopolitungstatos é, na maioria das vezes, um MO_6 octaédrico com um oxigênio simples em sua extremidade (GREENWOOD; EARNSHAW, 1994).

O íon paratungstato foi estudado por Struve em 1854, no sal $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sendo construído a partir de quatro octaedros da forma 12WO_6 que são primeiramente organizados em três grupos pelo compartilhamento dos cantos, sendo dois grupos do tipo (a) e dois grupos do tipo (b) (figura 2.11). Estes grupos de três octaedros são, em seguida, agrupados pelo compartilhamento dos vértices, resultando em quarenta e dois átomos de oxigênio dispostos na posição mais próxima do agrupamento hexagonal. É interessante compará-lo com o íon metatungstato, que também é construído de 12WO_6 octaédricos, mas neste caso arranjados em quatro grupos do tipo (b) para dar um íon de composição $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6-}$. Este íon possui a mesma estrutura básica que o íon heteropoliácido $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ (WELLS, 1975).

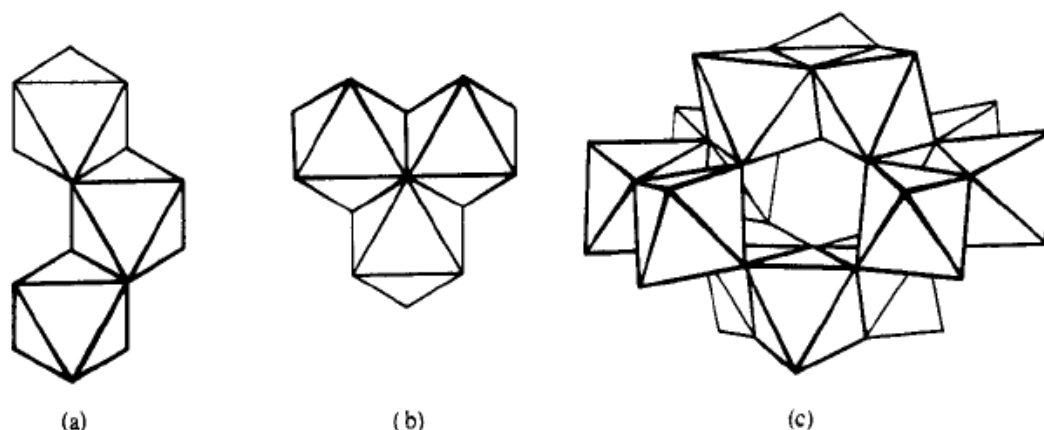


FIGURA 2.11 - (A) E (B) SUBUNIDADES 3-OCTAEDROS PARA QUE O ÍON PARATUNGSTATO (C), SEJA CONSTRUÍDO.
FONTE: WELLS (1975)

Os isopoliácidos de Mo e W não são ainda perfeitamente conhecidos, sendo bastante difíceis de estudar por ser desconhecido o grau de hidratação e de protonação das várias espécies em solução. O fato de se cristalizar um sólido a partir de uma solução não prova que o íon deva ter a estrutura que existe em solução, ou mesmo que o composto em questão existe na solução. A primeira etapa na formação de um poliácido, à medida que o pH diminui, deve ser o aumento do número de coordenação do Mo ou W de quatro para seis, com adição de moléculas de água (LEE, 1980).

As estruturas dos íons paramolibdato e octamolibdato foram confirmadas por estudos de cristalografia de raios-X de seus sais cristalinos. As relações entre as espécies estáveis do molibdênio até agora conhecidas são as apresentadas na figura 2.12. Pode-se resumir, como segue a figura 2.13, o que é conhecido a respeito dos tungstatos (LEE, 1980).

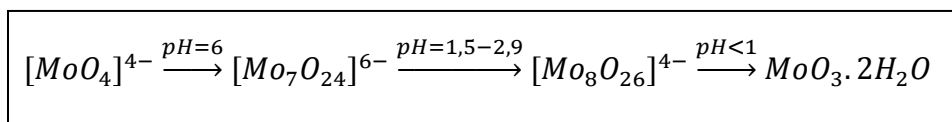


FIGURA 2.12 – ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO PARA ÍONS DE MOLIBDÊNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA.
FONTE: LEE, 1980.

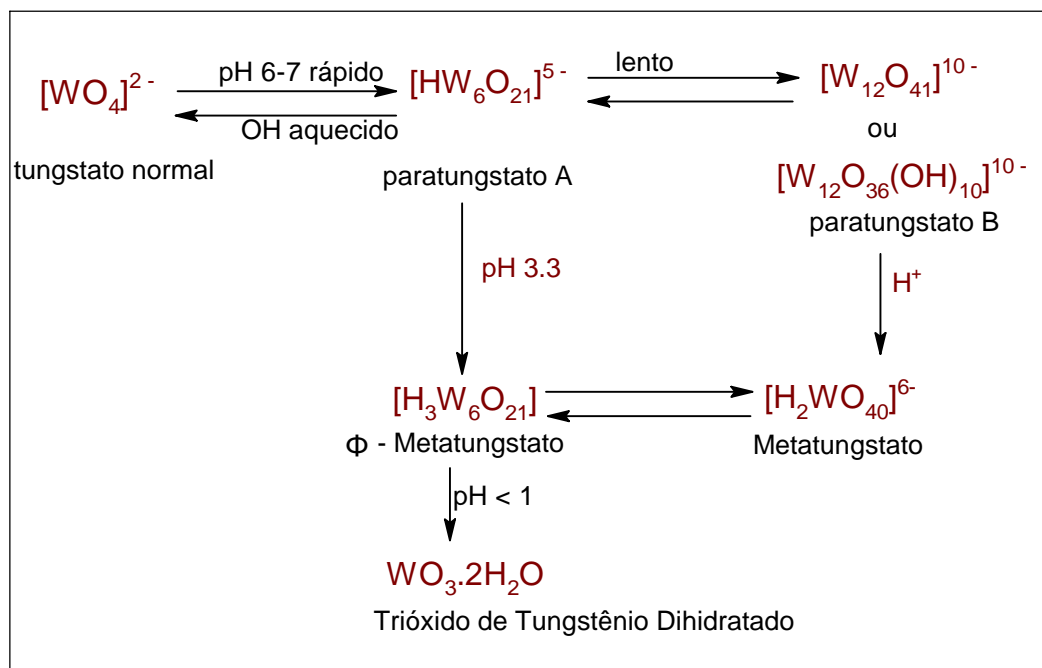


FIGURA 2.13 - ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO PARA ÍONS DE TUNGSTÊNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA.
 FONTE: LEE, 1980.

2.1.5.3 Nomenclatura

Foi desenvolvida uma nomenclatura sistemática para os heteropolicompostos considerando-se os átomos de metais, e em alguns casos, os átomos de oxigênio. Os nomes resultantes, entretanto, são longos e complicados. Nas aplicações em catálise, somente um pequeno número de heteropolicompostos são bem conhecidos, apresentando a estrutura Keggin. Abaixo são apresentados os nomes de alguns compostos mais utilizados desta série:

$[SiW_{12}O_{40}]^{4-} \rightarrow$ ânion 12-sílico túngstico

$H_3[PMo_{12}O_{40}] \rightarrow$ ácido 12-molibdofosfórico ou ácido 12-fosfomolibdico.

$Na_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \rightarrow$ decamolibdodivanadofosfato de sódio (KOZHEVNIKOV, 2002).

2.1.5.4 *Preparação dos HPAs*

A síntese dos HPAs é feita, comumente, a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos e fosfatos. Estes sais são dissolvidos em água e, quando a acidificação desta solução é obtida, o HPA é formado. A separação dos HPAs da solução pode ser realizada por precipitação ou por extração com éter (KOZHEVNIKOV, 2002). Se a solução normal do tungstato metálico (alcalino) é neutralizada e cristalizada por evaporação, obtém-se o paratungstato, que contém o íon $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})^{10-}$. Por ebulição, um metatungstato é obtido pela acidificação de uma solução normal aquecida do paratungstato com ácido túngstico. Continuando-se a acidificação gera-se o ácido metatúngstico solúvel, que podem ser extraídos com éster, formando grandes cristais incolores (WELLS, 1975).

2.1.5.5 *Estabilidade*

Os HPAs são bastante estáveis até 300-400 °C, dependendo de sua composição, e permitem operação sob condições mais amenas (BHATT, 2005). A estabilidade térmica dos compostos Keggin, definida como a temperatura em que todos os cátions dos ácidos são perdidos diminui na ordem: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (465 °C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (445 °C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (375 °C) > (350 °C), sendo o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o ácido mais forte e o mais estável (KOZHEVNIKOV, 2007).

A figura 2.14 mostra o perfil da termogravimetria derivativa (a.u. – unidade arbitrária) do ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado. Três grandes picos podem ser observados: (1) um pico a uma temperatura abaixo de 100 °C correspondente à perda de água (uma quantidade variável em função do número de hidratações da amostra); (2) um pico no intervalo de temperaturas de 100-280 °C, centrada em cerca de 200 °C que representa a perda de 6 H_2O por unidade Keggin, correspondente à desidratação de relativa estabilidade do composto hexahidratado $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e (3) um pico no intervalo do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado a uma temperatura entre 370-600 °C centralizada entre 450-470 °C devido a perda de 1,5 H_2O moléculas que correspondem à perda de todos os cátions dos ácidos HPAs. Esta perda é praticamente irreversível, que provoca perda da atividade catalítica. A decomposição está completa em cerca de 610 °C (KOZHEVNIKOV, 2007). A razão

de aquecimento e o gás utilizado no método (TG) não foram especificados pelo autor.

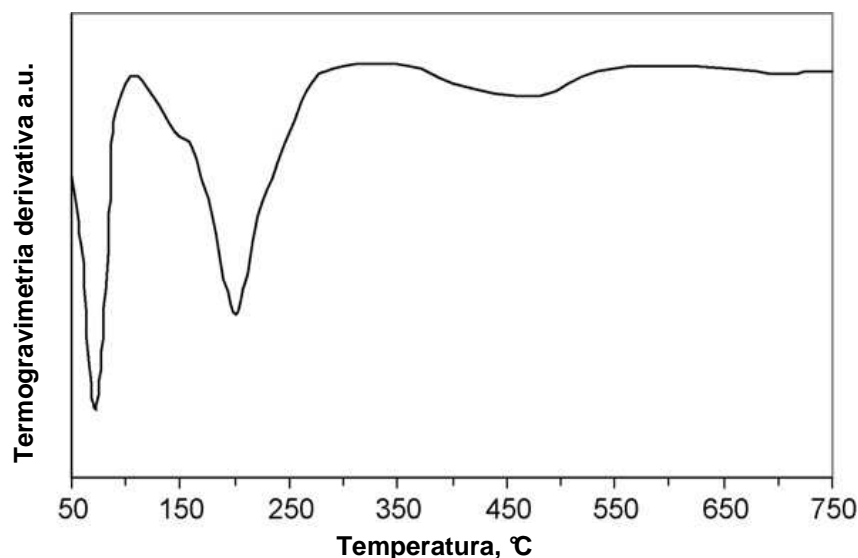


FIGURA 2.14 – TG PARA $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ HIDRATADO.
FONTE: KOZHEVNIKOV (2007)

Por conseguinte, a decomposição térmica do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é apresentada na figura 2.15.

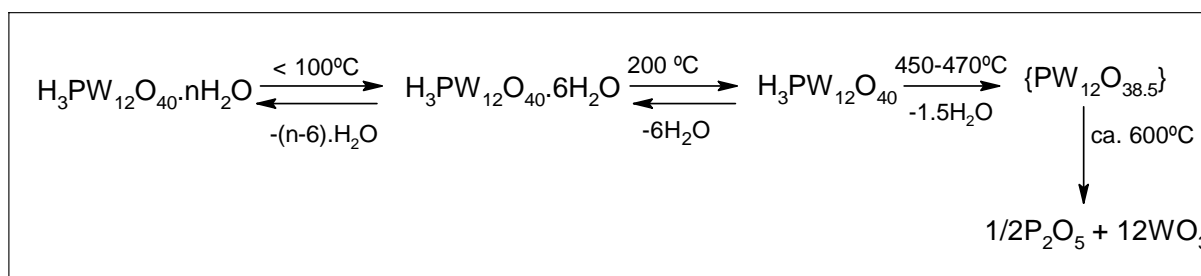


FIGURA 2.15 – TG PARA $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ HIDRATADO.
FONTE: KOZHEVNIKOV (2007)

2.1.5.6 Solubilidade

Os HPAs são extremamente solúveis em água e solventes orgânicos como alcoóis, éteres, etc., mas não são solúveis em solventes apolares como benzeno ou éter de petróleo. Sais de HPAs com cátions grandes como Cs^+ , Ag^+ , Ti^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , etc., são insolúveis. Contudo, excetuando-se sais de cério, podem ser solubilizados com aquecimento. Sais de cátions pequenos são solúveis (KOZHEVNIKOV, 2002).

2.1.5.7 Acidez

Apesar de existirem muitos tipos de HPAs estruturais (figura 2.16), a maioria das aplicações catalíticas utiliza as estruturas Keggin, especialmente para a catálise ácida. A maioria dos HPAs típicos, tais como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, são comercialmente disponíveis (KOZHEVNIKOV, 2007).

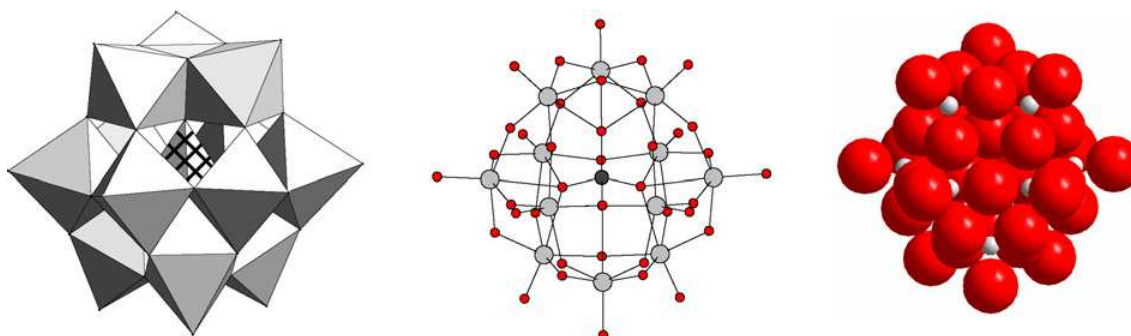


FIGURA 2.16 - A ESTRUTURA DO HETEROPOLIÂNION *KEGGIN* $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ REPRESENTADAS NO POLIEDRO (ESQUERDA), ÁTOMOS LIGADOS (MEIO) E ESPAÇOS PREENCHIDOS (DIREITA).

FONTE: KOZHEVNIKOV, 2007

A acidez dos HPAs é mais forte do que a de catalisadores ácidos sólidos convencionais, na ordem decrescente: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (KOZHEVNIKOV, 2007). Os ácidos HPAs são mais uniformes, mais ativos e mais fáceis de serem controlados do que outros catalisadores ácidos sólidos. Alguns autores sugerem, a partir de estudos de difração de raio-X, que os cátions estão na forma de H_5O_2^+ . Medidas de condutividade elétrica em cristais hidratados mostram que os cátions podem se mover pela rede cristalina quase tão livremente quanto em solução, tendo uma energia de ativação do processo em torno de 15 kJ/mol (NAKAMURA *et al.*, 1979).

2.2 IMPREGNAÇÃO DOS ISOPOLIMETALATOS NO SUPORTE DO CATALISADOR

Impregnar os heteropoliácidos sólidos em suportes é importante para catálise, porque a área de superfície de um HPA não suportado geralmente é muito baixa (1-10 m^2/g). Geralmente, heteropoliácidos interagem fortemente com os suportes que apresentam baixos níveis de carga. Substâncias ácidas ou neutras

como SiO_2 , carvão ativado, resinas de troca iônica, etc., são suportes adequados, mas por outro lado, suportes sólidos básicos como Al_2O_3 e MgO tendem a decompor os heteropoliácidos (KOZHEVNIKOV, 2002).

Diferentes suportes têm sido utilizados com os HPAs e sua estabilidade térmica tem mostrado que é dependente do tipo de suporte e de como é realizado o carregamento dos heteropoliácidos. Também foi demonstrado que o carbono, a sílica, a titânia, a zircônia ou óxidos mistos são excelentes transportadores para apoiar os compostos heteropoliácidos preservando a unidade Keggin até uma temperatura mais alta que a de calcinação, em comparação com a maior parte dos suportes. Encontrar um suporte capaz de segurar e disseminar o HPA em sua estrutura é de grande interesse prático porque a atividade catalítica está relacionada com a maior área de superfície possível e uma boa estabilidade térmica dos heteropoliânions apoiados (DAMYANOVA; CUBEIRO; FIERRO, 2003).

No caso de heteropoliácidos não suportáveis, quando os reagentes possuem uma característica polar, as reações catalíticas não ocorrem somente na superfície do catalisador, mas também no volume todo do heteropoliácido sólido. Essa é a razão pela qual não se deve desprezar sua baixa área de superfície, pois eles demonstram elevada atividade catalítica. Quando reagentes não-polares são utilizados, é importante obter uma maior área de superfície ou até mesmo aumentar o número de sítios ativos no ácido do HPA. Isto pode ser conseguido através da dispersão do heteropoliácido sólido sobre suportes com alta área de superfície (HABER *et al.*, 2003).

Substâncias ácidas ou neutras como o SiO_2 , carvão ativado ou silicatos de alumínio são adequados como suportes, mas a sílica é usada com maior frequência. A sílica geralmente é mais utilizada devido o fato do HPA interagir com o OH presente na superfície da sílica. Os grupos de prótons presentes na sílica são transferidos gerando uma superfície ácida pelas propriedades de redox dos HPAs (HABER *et al.*, 2003). A impregnação de HPAs na alumina foi realizada por Caliman *et al* (2005), que realizou a secagem da alumina impregnada a 200 °C durante 6 horas à vácuo. A impregnação do ácido fosfotúngstico na sílica foi realizada por Kuang *et al* (2003), que primeiramente impregna com solução a uma temperatura constante de 323 K para a evaporação da água, então seca à temperatura de 383 K à vácuo, e finalmente coloca a amostra no dessecador para protegê-la da umidade atmosférica.

2.2.1 Ácido fosfotúngstico

A impregnação do ácido fosfotúngstico em suportes de catalisador foi estudada por diversos pesquisadores (PIZZIO; CÁCERES; BLANCO, 1998; HABER *et al.*, 2003). Kapustin constatou que a força do ácido suportado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) diminui de acordo com a seguinte ordem $\text{SiO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{carvão}$, de modo que conclui-se que uma interação significativa deve existir entre o heteropoliácido e o carvão (PIZZIO; CÁCERES; BLANCO, 1998).

O ácido fosfotúngstico é considerado o HPA mais forte da série destes compostos devido à sua facilidade de formar carbocátions (DIAS *et al.*, 2003). No passado, estudos de suporte em sílica ganharam considerável atenção. Uma variedade de técnicas físico químicas como a difração de raio-X (XRD), infravermelho (IR), microcalorimetria e transmissão microscópica de elétrons (TEM), foram utilizadas no desenvolvimento de suporte do ácido fosfotúngstico em sílica (DIAS; PILLINGER; VALENTE, 2006). Essas técnicas permitiram o descobrimento da interação entre as espécies (sílica e ácido fosfotúngstico) sendo a mesma da seguinte forma $(\equiv\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$ (KUANG *et al.*, 2003).

O ácido fosfotúngstico, também chamado de ácido tungstofosfórico (TPA), é um heteropoliácido que tem a fórmula química, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Encontra-se normalmente presente na forma de um hidratado, e EPTA é o nome do ácido fosfotúngstico etanólico, uma solução alcoólica usada em biologia. O TPA possui ponto de fusão a 89 °C com 24 moléculas de H_2O de hidratação. É inodoro, solúvel em água (200 g / 100 mL), não possui alta toxicidade, mas é um ácido moderadamente irritante (TRIVENI, 2008). Esse reagente é estável a um pH de aproximadamente três (DAMYANOVA; CUBEIRO; FIERRO, 2003).

2.2.2 Ácido fosfomolibdico

O ácido fosfomolibdico suportado em γ -zeólita tem o mesmo efeito de um ácido sólido em reações que envolvem água como a esterificação (MUKAI, 2003). Tatibouët observou que entre o ácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ existe uma forte interação com as espécies Mg ou Ca presentes na superfície da sílica e entre os ânions Keggin. Provavelmente isso se deve à reação entre o grupo dos hidróxidos básicos ligados às espécies Mg ou Ca e pela acidez dos prótons do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, resultando na

formação do sal $\text{HXPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{Ca}$ ou Mg) na superfície do catalisador (TAIBOUËT; MONTALESCOT; BRÜCKMAN, 1996).

Também chamado de ácido molibdofosfórico, é um sólido cristalino de coloração amarelada com alta solubilidade em água e em vários solventes oxigenados. Apresenta a fórmula química, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e existe um número grande de sais de ácido fosfomolibdico. É tribásico e tem tendência a suportar algumas degradações hidrolíticas. Apresenta três cátions no heteropoliânion que está presente na forma de íons H_3O^+ (TRIVENI, 2008). Esse reagente é estável a um pH de aproximadamente três (DAMYANOVA; CUBEIRO; FIERRO, 2003).

2.2.3 Ácido sílico túngstico

Pizzio, Cáceres, Blanco, (1997) descreveram a adsorção e dessorção do ácido fosfotúngstico (TPA) e do ácido sílico túngstico (TSA) em solução aquosa, caracterizando o uso do carvão ativado como suporte. Chimienti *et al.*, 2001 mostram que as reações preparadas com certa quantidade deste heteropoliácido carregado com carvão ativado eram muito melhores do que com certa quantidade de solventes orgânicos ou água.

O ácido sílico túngstico apresenta a fórmula química, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Por mais que não possa ser recuperado ou reciclado, deverá ser manejado em local apropriado e com facilidade de obtenção de água. Caso haja contaminação desse produto, deve-se alterar a forma de sua disposição final. Que deve seguir os regulamentos federais de cada país (TRIVENI, 2008). Esse reagente é estável a um pH de aproximadamente quatro e meio (PIZZIO; CÁCERES; BLANCO, 1997).

A tabela 2.3 apresenta um conjunto de trabalhos nos quais se utiliza os HPAs em reações.

TABELA 2.3 – TRABALHOS REALIZADOS EMPREGANDO OS HETEROPOLIÁCIDOS, IMPREGNADOS EM SUPORTES DE CATALISADORES OU NÃO, EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO. CONTINUA

Autor	Resumo do Trabalho
Juan, Zhang, Yarmo (2007)	Impregnaram o ácido fosfotúngstico com 30 % em MCM-41 para esterificação do ácido láurico, e a conversão obtida foi em torno de 85 %.
Nandhini <i>et al.</i> (2006)	Desenvolveram um catalisador compreendido do ácido fosfotúngstico impregnado na AI-MCM-41, e realizaram três diferentes carregamentos do ácido sendo 10, 20 e 40 % de HPW/AI-MCM-41. O catalisador obtido foi utilizado na esterificação do ácido succínico com etanol. O rendimento obtido após uma reação de 3 horas foi de 60, 80 e 100 % respectivamente para cada carregamento.
Patel, Purohit, Patel (2003)	Sintetizaram um catalisador composto por um ácido fosfotúngstico impregnado na zircônia hidratada. O mesmo foi utilizado na produção do acetato ciclohexílico. O rendimento da reação obtida foi de 68 %.
Sunita <i>et al.</i> (2008)	Realizaram a transesterificação do óleo de girassol com metanol, utilizando dois tipos de catalisadores. Os catalisadores empregados na reação foram isopolitungstato e heteropolitungstato, e o rendimento do óleo obtido foi de 95 e 93 %, respectivamente
Mallik <i>et al.</i> (2006)	Prepararam um catalisador que consiste de zircônia hidratada suportada com ácido fosfomolibdico e testaram esse catalisador na reação de esterificação do ácido acético, obtendo 86 % de conversão.

TABELA 2.3 – TRABALHOS REALIZADOS EMPREGANDO OS HETEROPOLIÁCIDOS, IMPREGNADOS EM SUPORTES DE CATALISADORES OU NÃO, EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO. **CONCLUSÃO**

Autor	Resumo do Trabalho
Rafiee <i>et al.</i> (2008)	Realizaram a esterificação do ácido mandélico catalisada por heteropoliácido utilizando 5 % em mol do ácido fosfotúngstico e obtendo um rendimento de 98 %.

Caetano *et al.* (2008) realizaram a esterificação do ácido palmítico com metanol usando ácido fosfotúngstico (PW), ácido fosfomolibdico (PMo) e ácido sílico túngstico (SiW) imobilizado pela técnica sol-gel na sílica, a 60 °C. Obteve uma série de catalisadores à base de sílica com diferentes quantidades de PW em massa de 2,5 % a 8,4 %. Foi observado que a PW-sílica₂ (impregnado com uma concentração de ácido fosfotúngstico de 4,2 %) mostrou uma atividade catalítica maior na esterificação do ácido palmítico com metanol. As amostras de catalisadores foram preparadas de acordo a técnica sol-gel. Uma mistura de água (2,0 mol), 1-butanol (0,2 mol) e heteropoliácido ($5,0 \times 10^{-4}$ mol) foi adicionado ao ortosilicato tetraetílico (0,2 mol) e agitado a uma temperatura de 80 °C durante 3 horas. O hidrogel obtido foi dihidratado lentamente a 80 °C durante 1,5 horas à vácuo (25 Torr). O gel seco que foi obtido foi extraído em um aparato com metanol durante 3 horas, e seco a 100 °C, durante a noite. A sílica que foi impregnada com heteropoliácido foi seca a 100 °C durante 3 horas para o seu uso como reagente catalítico. Os experimentos catalíticos foram realizados em um reator agitado a 60 °C. Em um experimento típico, o reator foi carregado com 30 mL de metanol e 0,2 g de sílica impregnada com heteropoliácido. A reação foi iniciada pela adição de 8 mmol de ácido graxo livre. Observou-se que a atividade catalítica na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, diminui da seguinte maneira: PW-sílica > SiW-sílica > PMo-sílica, o que era esperado pois o PW é o ácido mais forte da série de heteropoliácidos do tipo Keggin. O melhor rendimento obtido foi na reação que utilizou-se a PW-sílica₂, que após 30 horas de reação do metanol com o ácido palmítico, atingiu-se conversão de 100%.

Bokade, Yadav (2007) utilizaram diferentes álcoois superiores e inferiores, ou seja, metanol, etanol, n-propanol e n-octanol, para obtenção de ésteres metílicos,

etílicos e octil propílicos, por transesterificação do óleo vegetal (triglicerídeos) com os respectivos álcoois. As reações foram realizadas em um processo descontínuo. A atividade com diferentes suportes como a argila (K-10), carvão ativado, ZSM-5, H-beta e TS-1 foram comparados. Os heteropoliácidos como o ácido dodecafotúngstico [$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] (TPA) e o sal de amônio hidratado do ácido dodecamolibdofosfórico [$\text{H}_{12}\text{Mo}_{12}\text{N}_3\text{-O}_{40}\text{P} + \text{hidratação}$] (DMAA) foram utilizados para aumentar a acidez, e de certo modo, a atividade do suporte mais reativo, a argila (K-10).

Estes HPAs carregados na argila foram usados como um catalisador para o estudo do efeito de diferentes óleos vegetais, dos diferentes álcoois sobre os triglicerídeos, e na conversão baseada na formação e seletividade do glicerol fundamentado na formação de ésteres alquílicos. As condições operacionais ótimas da reação foram de, 170 °C, 170 rpm de agitação, carregamento do catalisador de 5% (massa/massa de mistura da reação), razão molar (óleo:álcool) de 1:15 e tempo de reação de 8 horas. O valor otimizado foi uma quantidade de 10 % do HPA suportado na argila K-10, cuja reação com o óleo e o álcool teve 84 % de conversão.

Sharma, Vyas, Patel (2004) trabalharam com heteropoliácidos, que são muito solúveis em água e podem ficar na forma insolúvel quando o ácido é suportado. O ácido fosfotúngstico foi suportado na alumina e utilizado na reação de esterificação. A alumina utilizada estava no estado amorfo, ou seja, não apresentava poros. A atividade catalítica deste material foi avaliada através da reação de esterificação em fase líquida do álcool primário (n-butanol) e do álcool secundário (ciclohexanol).

O melhor desempenho catalítico obtido foi da alumina neutra (AH_3) com uma carga de 30 % de ácido fosfotúngstico. A AH_3 foi calcinada a 300 e 500 °C, designado como AH_{33} e AH_{35} . O ácido fosfotúngstico suportado apresentando estrutura do tipo Keggin se mantém inalterado até 500 °C apoiado sobre a alumina neutra. A granulometria para as três amostras mencionadas também foi estudada. A atividade catalítica de AH_{33} e AH_{35} foi analisada sob as mesmas condições. Os resultados indicaram que o catalisador contendo 30 % do ácido fosfotúngstico calcinado a 500 °C (AH_{35}) foi o melhor. As condições otimizadas da reação foram estudadas, e a quantidade ótima de catalisador calculado para esta reação foi de 0,25 g, à temperatura de 80 °C e a reação com duração de 4 horas. Essa massa de catalisador (0,25 g) corresponde a uma quantidade de 30 % do ácido fosfotúngstico,

com relação mássica ao ácido esterificado, impregnado na alumina Al_2O_3 . A melhor conversão obtida com o catalisador Al_2O_3 foi de 89 %, cuja esterificação foi realizada entre o butil formiato e os ácidos fórmico, acético e propanóico.

Sepúlveda, Yori, Vera (2005) prepararam o ácido fosfotúngstico nos suportes SiO_2 (sílica), ZrO_2 (zircônia) e carbono e os caracterizaram. A sua utilização em fase líquida na reação de esterificação do ácido acético com butanol foi especialmente estudada. Os resultados revelaram que a sílica e a zircônia suportadas com o ácido fosfotúngstico tinham uma alta atividade intrínseca por unidade protônica do sítio do ácido. O carbono virgem impregnado com o HPA foi empregado na reação a qual estava a uma temperatura entre 60-80 °C, a conversão total foi atingida após 8 horas de reação com um rendimento de 66 %.

Abd El-Wahab, Said (2005) suportou diferentes proporções do ácido fosfomolibdico na sílica gel (1 a 30 % em massa) e promovidos com hidróxido de metal alcalino. Foram preparadas por um método de impregnação e calcinadas a 350 °C por 4 horas. Os catalisadores foram caracterizados por termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção de N_2 . Os resultados revelaram claramente que o uso de 10 % em massa do catalisador mostrou rendimento máximo na produção de acetato de etila, atingindo uma conversão de 100 % após 2 horas de reação. Estes resultados foram correlacionados com a estrutura e as propriedades ácido-base dos catalisadores preparados. O monitoramento da reação foi realizado pelo método da cromatografia.

Silva *et al.* (2006) realizaram testes catalíticos em reator tritubular de 50 mL, equipado com septo para amostragem, acoplado com condensador de refluxo, em banho termostatizado a 50 °C e com agitação magnética. A evolução das reações foi monitorada através de amostragem realizada periodicamente e análises realizadas em cromatógrafo a gás (CG). Quando necessário, as amostras eram diluídas em hexano antes da injeção no CG. Em um experimento típico, o catalisador ácido foi dissolvido em etanol a 50 °C e então posteriormente foi adicionado o ácido graxo. Os ácidos graxos utilizados foram o ácido mirístico (C14), o ácido palmítico (C16), o ácido esteárico (C18), e o ácido icosanóico (C20), todos ácidos saturados, tendo sido adquiridos de fontes comerciais. Foram empregados como catalisadores em fase homogênea o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=14-18$), H_2SO_4 e ácido p-toluenosulfônico. As condições reacionais foram as seguintes: temperatura da reação de 50 °C, uma

razão de 50:1 de álcool para ácido graxo, com uma quantidade de $6,8 \times 10^{-3}$ mol/L de catalisador, reação em fase homogênea com duração de 5 horas. O rendimento com o ácido mirístico foi de 89 %, com o ácido palmítico de 86 %, com o ácido esteárico de 82 % e com o ácido icosanóico de 79 %.

Morin, P. *et al.* (2007) estudaram a transesterificação do óleo de colza catalisada com HPAs em meio homogêneo. O reator de vidro utilizado tinha 100 cm³ de volume, com um condensador acoplado para realizar o refluxo, e agitação magnética, operando na pressão atmosférica. A temperatura da reação variou entre 60 a 85 °C e a razão molar entre o álcool e o éster foi de 1,2:1 a 6:1 mols. A quantidade de catalisador foi ajustada em torno de 1 a 7 % (razão molar) baseado na quantidade de triglicerídeo acrescentado. A acidez do óleo era baixa, em torno de 1 mg de KOH/g. O heteropoliácido sólido foi primeiramente pesado e depois levado a um forno na temperatura de 120 a 200 °C por 15 horas. Então, adicionou-se o catalisador rapidamente na reação e dissolveu-se o ácido seco na quantidade medida de álcool dentro do reator. Finalmente, a quantidade medida de óleo foi introduzida na solução quando o heteropoliácido havia sido totalmente dissolvido no álcool. Então aqueceu-se o reator até a temperatura da reação em um banho que continha óleo quente a 85 °C. A reação teve duração de 3 a 5 horas. Foi utilizada análise cromatográfica para quantificar o produto da reação. Alcançou-se uma conversão de 48 % durante um tempo de 5 horas, utilizando etanol como solvente numa razão de 6:1 molar entre álcool:óleo, com uma quantidade de 6 % do ácido fosfotúngstico atuando como catalisador.

Eles compararam os HPAs na reação de etanólise do óleo de colza utilizado com os seguintes catalisadores: $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_4SiMo_{12}O_{40}$. As condições experimentais foram as seguintes: T=85 °C, razão de 6:1 de etanol:éster, duração da reação de 3 horas. Todos os compostos tiveram um rendimento significativo juntamente com o ácido sulfúrico, enquanto que o ácido fosfórico mostrou rendimento muito baixo com relação aos demais. O ácido fosfotúngstico teve conversão dos triglicerídeos de 27 %, o ácido fosfomolibdico de 55 %, o ácido sílico túngstico de 20 %, o ácido sílico molibdico de 45 %, o ácido sulfúrico de 27 % e o ácido fosfórico teve uma conversão menor que 5 %.

2.3 ÁCIDOS GRAXOS

O grupo de compostos conhecidos como ácidos graxos, é assim designado porque eram originalmente encontrados como constituintes de gorduras animal e vegetal e em óleos graxos (MARKLEY, 1960). De ocorrência natural, em geral possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, chamado “grupo carboxila”, característico dos ácidos orgânicos (MORETTO; ALVES, 1986). O termo era originalmente aplicado principalmente para os ácidos carboxílicos monobásicos saturados e especialmente para as longas cadeias ácidas, embora em 1814 uma cadeia ácida curta como o ácido butírico já tivesse sido isolada por Chevreul, além do ácido valérico, capróico, e ácido oléico impuro entre 1818 e 1823.

Os ácidos graxos, unidades fundamentais da maioria dos lipídeos, são ácidos orgânicos, possuindo de 4 a 24 átomos de carbono. Eles podem ser de cadeias curtas (4 a 6 átomos de carbono), de cadeias médias (8 a 12 átomos) e de cadeias longas (mais do que 12 átomos). Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e pela posição das duplas ligações. Quase todos possuem número par de átomos de carbono. Os mais abundantes são os com 16 ou 18 carbonos, o palmítico e esteárico, respectivamente. Os de cadeias curtas são mais abundantes na manteiga e na gordura de coco (MARKLEY, 1960).

2.4 ÁCIDO ESTEÁRICO

O ácido esteárico é o ácido saturado de maior peso molecular dos ácidos graxos, existente em abundância em gorduras naturais e óleos. Embora o ácido esteárico esteja presente em poucas espécies de plantas e animais, geralmente em pequenas quantidades em relação ao ácido palmítico, ainda assim apresenta considerável importância comercial. Ele ocorre em pequenas quantidades na maioria dos frutos e sementes, em carnes gordurosas e em óleos de animais marinhos. O ácido esteárico também está presente na cera da carnaúba, sendo que corresponde a 1% do total de ácidos existentes na cera. O óleo de palma contém de 2 a 6 % de ácido esteárico; a grande maioria dos óleos conhecidos como óleo amarelo (caroço de algodão, milho, soja, amendoim, sésamo, girassol, paina) contém de 2 a 8 % de ácido esteárico em sua composição; na gordura do leite de 5 a 15 %; na gordura de

porco de 10 a 12 %; nos sebos de carneiro de 14 a 30 %; no cacau e na manteiga de 30 a 35 %. O ácido esteárico é um dos constituintes principais da maioria das gorduras hidrogenadas comercializadas e constitui 90 % do total do óleo hidrogenado do milho e da soja (MARKLEY, 1960).

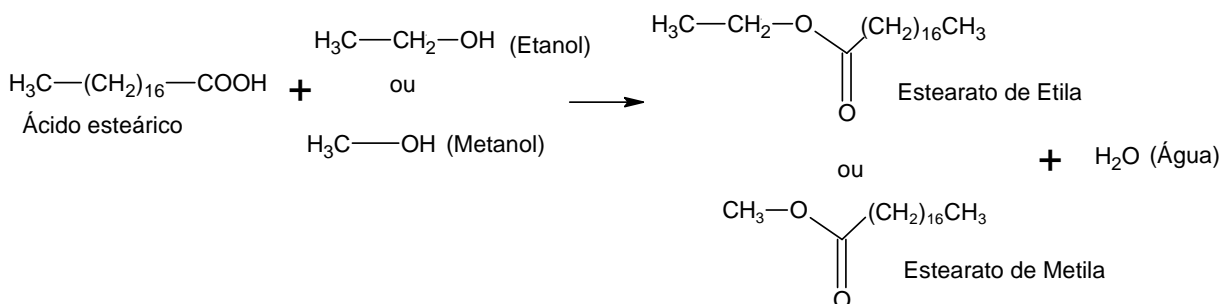
É preparado por tratamento da gordura animal com água a uma alta pressão e temperatura, levando à hidrólise dos triglicerídeos. Também pode ser obtido pela hidrogenação de vários óleos vegetais insaturados. O ácido esteárico comercial comumente conhecido é, na verdade uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico (TECPAR, 2008). O ácido esteárico é produzido comercialmente por diversos processos dependendo da pureza desejada e o uso para qual foi planejado. Dois tipos principais são os conhecidos como ácido “comercial ou de prensagem” e ácido destilado ou ácido cristalizado por um solvente.

O primeiro consiste em uma mistura de 55 % de ácido palmítico e 45 % de ácido esteárico com diferentes quantidades de ácido oléico, e tem um ponto de fusão de 55,0 a 55,5 °C. É produzido a partir de sebo hidrolisado e cristalização dos ácidos mistos sem solvente. Um produto mais homogêneo, que contém 95 % ou mais de ácido esteárico, é produzido pela destilação fracionada ou pela cristalização por solvente da mistura de ácidos obtida pela hidrolização altamente hidrogenada da soja ou do óleo da soja. O ácido livre é utilizado na fabricação de velas, artigos de borracha, têxteis, revestimentos protetores, resinas, artigos farmacêuticos e artigos de banho, e em artigos metalúrgicos. Ele também é usado na forma de derivados, como sabonetes e sais metálicos (MARKLEY, 1960).

2.5 ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres de ácidos orgânicos e inorgânicos apresentam uma estrutura consideravelmente análoga à de sais metálicos. A definição de ésteres orgânicos como ésteres de sais surgiu a partir do pressuposto de que estes compostos eram formados por reações entre o hidrogênio ionizável do ácido (RCOO-H^+) e da hidroxila do álcool ($\text{R}'\text{-OH}$) para dar formação à água; ou que os radicais orgânicos do álcool substituíam o hidrogênio ionizável do ácido, do mesmo modo que o metal de uma base inorgânica substituiu o hidrogênio ionizável de um ácido. Os ésteres podem ser amplamente definidos como qualquer composto que a hidrólise com água produz um ácido e um álcool ou fenol, por exemplo, acetato de metila, dimetil

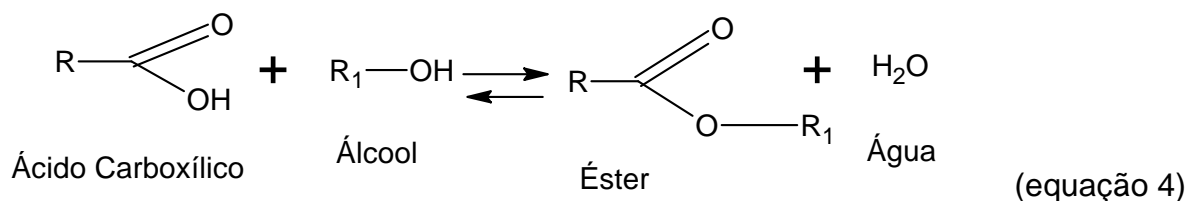
oxalato, trimetil citrato, acetato benzílico, benzoato fenílico, dietil sulfato, dibutil fosfato de hidrogênio, etc. Tal como indicado pelos exemplos anteriormente citados, ésteres são nomeados pelo nome do radical do ácido com o nome do radical do álcool (MARKLEY, 1961). A seguir está apresentada a reação de esterificação do ácido esteárico (equação 3) com metanol ou etanol, gerando o seu respectivo éster e água.



(equação 3)

Ésteres de vários tipos diferentes são encontrados na natureza e muitos deles são biológica e industrialmente importantes. Ésteres de álcoois alifáticos e aromáticos e de ácidos alifáticos e aromáticos são encontrados em várias frutas, flores, folhas, raízes, cascas e essências, ou em óleos essenciais. Acetato de etila é encontrado em algumas frutas (abacaxi), muitos vinhos, aguardente, vinagre e vinho. Acetato de amila é encontrado em várias frutas (maçãs, bananas); formiato de citronelila e acetato de metila no óleo de hortelã. Ésteres de álcoois alifáticos com cadeias longas e ácidos graxos com cadeia curta ocorrem predominantemente em ceras naturais de plantas como na carnaúba, jojoba, etc. Os mesmos também ocorrem em insetos, animais e bactérias. Alguns ésteres simples são recuperados a partir de produtos naturais, por destilação a vapor ou extração, mas eles são geralmente obtidos através de sínteses industriais em larga escala. As principais fontes de ésteres de gliceril são as gorduras e os óleos naturais (MARKLEY, 1961).

O método de esterificação mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, como mostrado na equação 4, havendo eliminação de água.



Processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, diluentes, plastificantes, surfatantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediários químicos para indústrias farmacêuticas, herbicidas e pesticidas (MARKLEY, 1961). São divididos em três grandes classes:

- a) Classe dos ftalatos: ésteres ftálicos destacam-se no mercado de polímeros nas áreas de plastificantes e resinas. Caracterizam-se pelo alto ponto de ebulição, estabilidade, não apresentam odor e cor, conferem flexibilidade e maciez ao produto final (BARCZA, 2008).

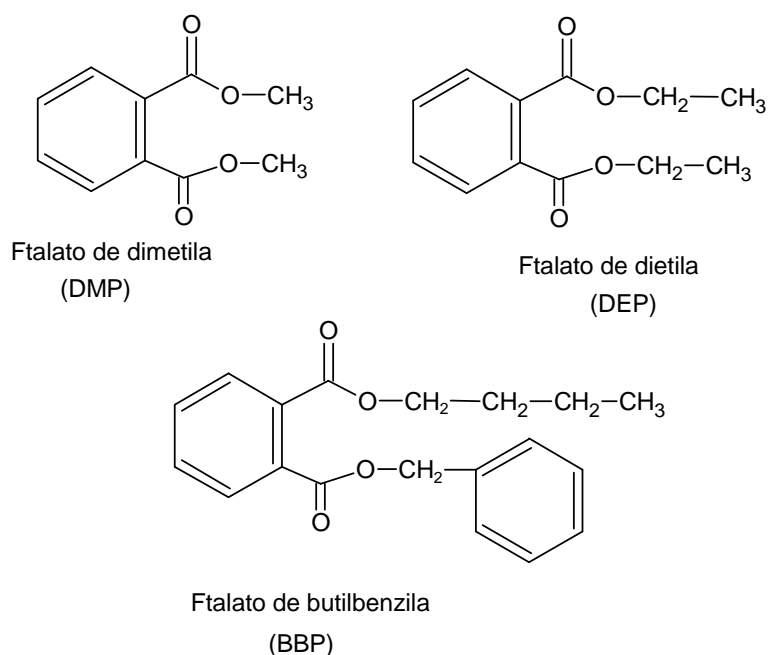


FIGURA 2.17 – CLASSE DOS FTALATOS.
 FONTE: BARCZA, 2008.

- b) Classe dos acetatos: em função da natureza hidrofóbica e baixa polaridade, ésteres são destaque no mercado de solventes, extratantes e diluentes. Os de baixa massa molecular como acetatos de metila, etila, e derivados propilas e butilas são muito utilizados. Ao contrário dos ácidos carboxílicos (odor desagradável), alguns ésteres são importantes compostos com aplicações

nas áreas de essências e fragrâncias sintéticas, por exemplo, acetato de isopentila (banana), pentanoato de isopentila (maçã) e acetato de benzila (jasmim). Também possuem aplicações no mercado de polímeros, por exemplo, o acetato de vinila é importante intermediário para produção de diversos tipos de polímeros nas áreas de tintas (PVA), colas e adesivos (hot-melt), e filmes para embalagem de alimentos (BARCZA, 2008).

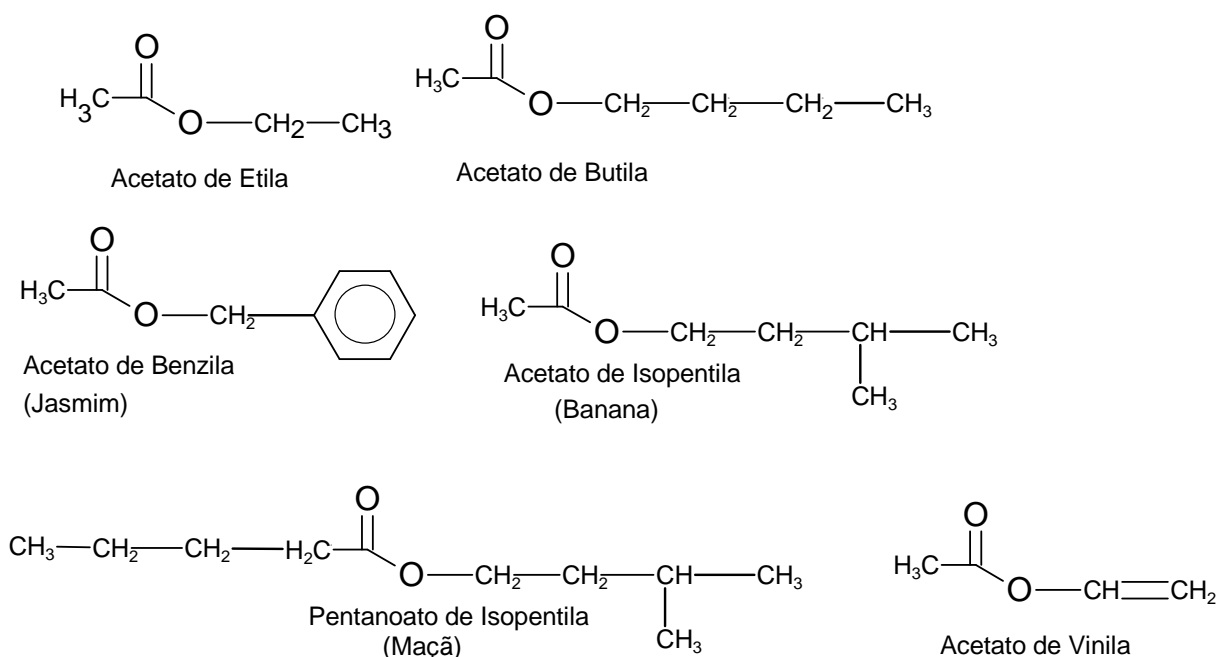


FIGURA 2.18 – CLASSE DOS ACETATOS.
FONTE: BARCZA, 2008.

- c) Classe dos acrilatos: são usados nas indústrias de polímeros. Metacrilato de metila e acrilato de metila são monômeros utilizados na obtenção das resinas acrílicas usadas principalmente para fabricação de chapas, pós de moldagem e tintas, consumidos pelas indústrias de tintas, automobilística e eletrônica (BARCZA, 2008).

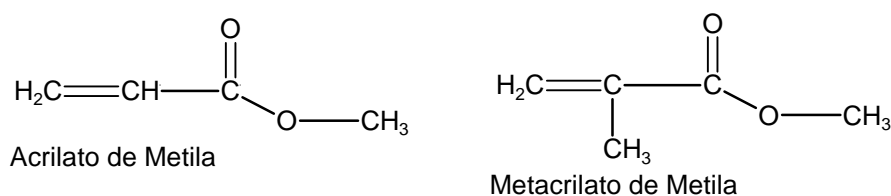


FIGURA 2.19 – CLASSE DOS ACRILATOS.
FONTE: BARCZA, 2008.

2.5.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH_3OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário. Assim, transesterificações com alcoóis terciários são mais lentas. Em presença de catalisadores alcalinos, a espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A solvatação estabiliza o íon alcóxido e aumenta a acidez do álcool.

A utilização de alcoóis de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina gerada como subproduto, mas prejudica a separação de fases e diminui o rendimento da reação. Os alcoóis etílicos e metílicos são os mais utilizados na alcoólise dos triacilgliceróis em presença de catalisador. A alcoólise conduzida com álcool metílico apresenta vantagens sobre a rota etílica, pelo fato do metanol apresentar menor teor de água e gerar os ésteres graxos com maior rendimento e velocidade de reação. Grande parte do biodiesel produzido no mundo utiliza metanol como agente transesterificante. No Brasil, contudo, a produção em larga escala de etanol anidro a partir de biomassa faz com que a rota etílica de transesterificação seja vista como uma vantajosa alternativa (MARQUES *et al.*, 2008).

A transesterificação dos triacilgliceróis é conduzida em presença de catalisadores em condições que podem ser homogêneas ou heterogêneas. Nos processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos ou os metóxidos de sódio e potássio. Os catalisadores básicos são os mais utilizados na produção de biodiesel no mundo por aumentarem a velocidade da reação e permitirem que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão.

No entanto, a formação de sabão produz emulsões e diminui o rendimento da reação. Para uma reação completa na produção de biodiesel por catálise alcalina, os teores de ácidos graxos na matéria-prima devem ser inferiores a 3 %. Os óleos vegetais comercializados na forma bruta normalmente apresentam um índice de acidez na faixa de 0,5 a 3 %. O sabão pode ser formado pela hidrólise do triacilglicerol e pela neutralização dos ácidos graxos livres. Os sabões de potássio e

sódio comportam-se de forma diferente. O primeiro permanece suspenso na camada de éster formada e não se mistura com o glicerol. O sabão de sódio, ao contrário decanta e facilita a solubilização do biodiesel no glicerol, favorecendo a formação de emulsões.

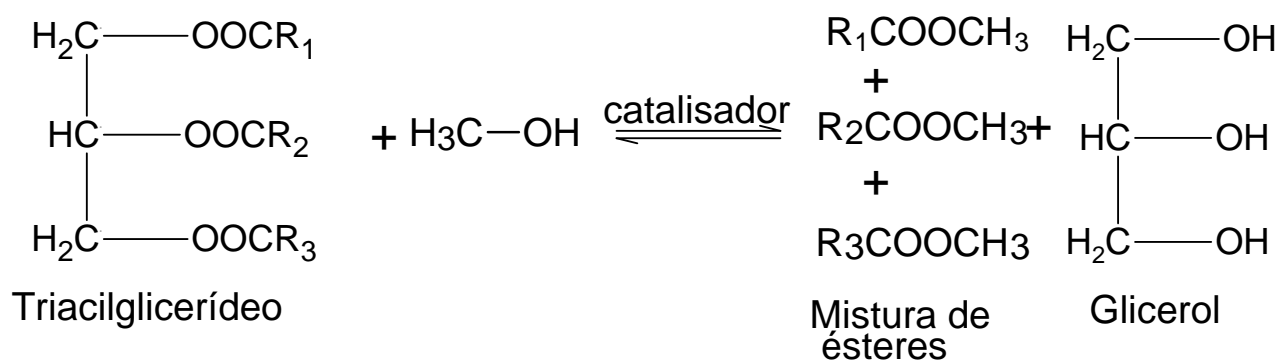
A utilização de metóxidos tem a vantagem de promover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto os hidróxidos, além da neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos. Como desvantagem os alcóxidos apresentam a dificuldade de manipulação uma vez que são mais higroscópicos que os hidróxidos, além de mais caros (MARQUES *et al.*, 2008).

A alcoólise com catálise ácida requer condições extremas de reação e apresenta rendimentos menores em relação ao processo alcalino. Resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas. A catálise ácida, por outro lado, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e glicerol. Como catalisadores, podem ser usados diferentes ácidos de Brönsted, tais como, ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Ácidos minerais são normalmente baratos e facilmente disponíveis. Ácidos de Lewis também têm sido usados como alternativas a ácidos de Brönsted. Complexos contendo Pb, Hg, Sn e Zn são alguns exemplos (MARQUES *et al.*, 2008).

Na catálise homogênea, a separação do catalisador e do produto final é uma tarefa nem sempre fácil, problema que é minimizado com o uso de catálise heterogênea. A transesterificação sob catálise heterogênea, entretanto, normalmente ocorre a velocidades menores do que na homogênea, exigindo condições mais vigorosas de reação como temperatura e pressões altas. Óxidos de zinco e alumínio, por exemplo, usados em misturas, têm sido empregados na obtenção de biodiesel.

Biocatalisadores, como as lipases também estão sendo empregados na produção de biodiesel. Entre outras vantagens, a catálise enzimática pode ser conduzida em condições amenas, é quimiosseletiva e leva ao produto com bons rendimentos (MARQUES *et al.*, 2008). A reação de transesterificação apresentada na equação 5 é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura

molecular do óleo vegetal (triglicerídeo), transformando-a em mono-ésteres com propriedades físico-químicas similares ao do diesel (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).



(equação 5)

Os mecanismos da transesterificação – Triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica. A transesterificação é um exemplo típico no qual um éster se transforma em outro pela substituição do grupo alcóxila. O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina é uma transesterificação na qual os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. Nesta reação, as principais etapas são as seguintes: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação do grupo de saída e (4) regeneração do catalisador (MARQUES *et al.*, 2008). O mecanismo da transesterificação por catálise alcalina completo de óleos vegetais é mostrado na figura 2.20.

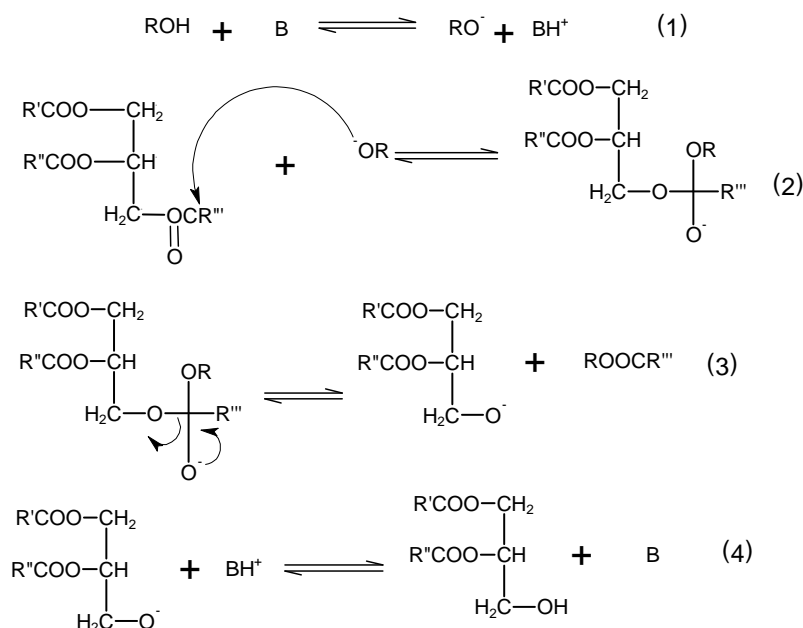


FIGURA 2.20 – MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS.

FONTE: SCHUCHARDT, SERCHELI E VARGAS, 1998.

Na etapa 1, o metanol em equilíbrio ácido-base com o catalisador (hidróxido de sódio ou potássio) é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte, o metóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico. Na etapa 3, ocorre a eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico. Na etapa 4, o catalisador é regenerado e o diacilglicerol é formado. O diglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, que, por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol (MARQUES *et al.*, 2008).

Na catálise ácida, figura 2.21, a baixa reatividade do nucleófilo, isto é, o álcool, é compensada na primeira etapa através da ativação da carbonila por efeito do catalisador. A segunda etapa corresponde à adição do álcool sobre a carbonila. No intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Na etapa 4, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerol, completando a substituição acílica. Como na catálise básica, o diacilglicerol sofre mais duas substituições consecutivas, fornecendo duas unidades adicionais do éster graxo (MARQUES *et al.*, 2008).

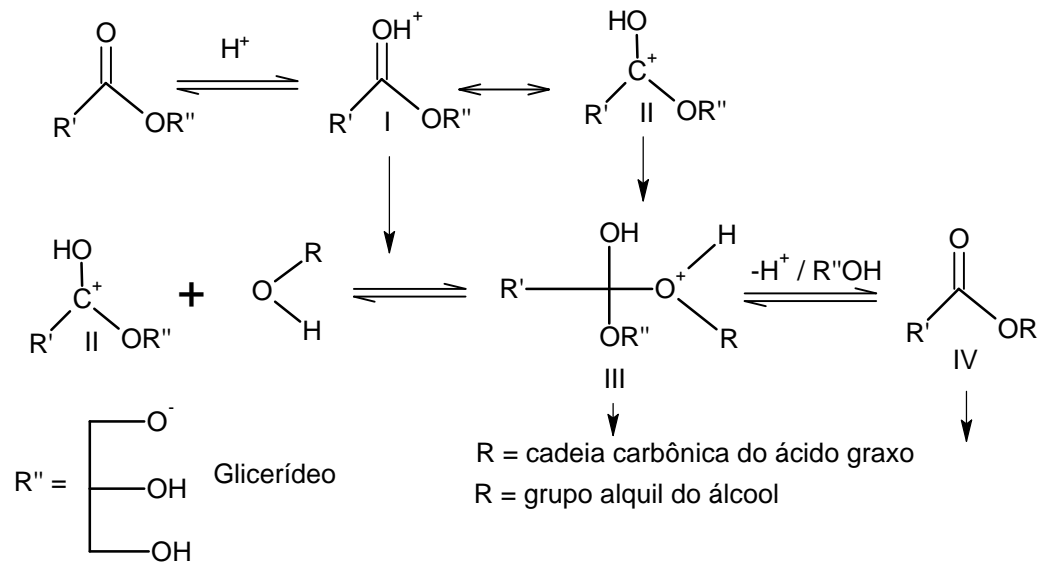


FIGURA 2.21 – MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE ÁCIDA DE ÓLEOS VEGETAIS.

FONTE: SCHUCHARDT, SERCHELI E VARGAS, 1998.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

No presente estudo utilizou-se a ferramenta do planejamento experimental para avaliar as condições de preparo do catalisador e as condições reacionais em meio heterogêneo.

A quimiometria consiste, essencialmente, na aplicação de ferramentas estatísticas tanto na análise dos resultados quanto no planejamento dos experimentos, entre eles pode-se citar como exemplos o planejamento fatorial, o planejamento de misturas e otimização pelo método “simplex”. Tais técnicas não substituem o conhecimento que o profissional tem sobre o assunto, mas, se utilizada corretamente, permite que se obtenha mais informações sobre o sistema com um número menor de experimentos. Outra vantagem do planejamento fatorial é que estudam-se todas as variáveis ao mesmo tempo. No caso de um estudo univariado corre-se o risco de ter que se reestruturar uma ou mais variáveis para analisar seu comportamento após o ajuste de outra variável (PASSONI, 1998).

Em qualquer área de pesquisa, está-se interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como limites inferior e superior de valores dessas variáveis. O planejamento experimental é a ferramenta mais utilizada atualmente para resolver esse tipo de problema. Através dele os pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- a) redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- b) redução do tempo do processo;
- c) redução do custo operacional;
- d) melhoria no rendimento do processo.

Algumas aplicações típicas do planejamento de experimentos são:

- a) avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- b) avaliação de diferentes materiais;
- c) seleção de parâmetros de projeto;
- d) determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos;

- e) obtenção de produtos que sejam mais fáceis de fabricar, que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo, que tenham melhor desempenho e confiabilidade que os produzidos pelos competidores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Os três princípios básicos de um planejamento de experimentos são *replicação*, *aleatoriedade* e *blocagem*. Fazer um experimento com réplicas é muito importante por dois motivos. O primeiro é que permite a obtenção do erro experimental. A estimativa desse erro é básica para verificar se as observações nos dados são estatisticamente diferentes. O segundo motivo se refere ao fato de que, se a média de uma observação for usada para estimar o efeito de um fator no experimento, a replicação permite a obtenção de uma estimativa mais precisa desse fator.

Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente. Os experimentos, com suas réplicas, devem ser realizados de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados. A blocagem é uma técnica extremamente importante, utilizada industrialmente, que tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento. Em certos processos pode-se controlar e avaliar sistematicamente a variabilidade resultante da presença de fatores conhecidos que perturbam o sistema, mas que não se tem interesse em estudá-los. A blocagem é usada, por exemplo, quando uma determinada medida experimental é feita por duas diferentes pessoas, levando a uma possível não homogeneidade nos dados. Outro exemplo seria quando um determinado produto é obtido sob as mesmas condições operacionais, mas em diferentes bateladas. De modo a evitar a não homogeneidade, é melhor tratar cada pessoa e as bateladas como um bloco (CALADO; MONTGOMERY, 2003). As variáveis são os fatores que se pretende estudar, como o tempo de reação, a porcentagem de catalisador, etc. Os métodos básicos usados para realizar um eficiente planejamento experimental têm como objetivos:

- a) a seleção do melhor modelo entre uma série de modelos plausíveis;
- b) a estimação eficiente de parâmetros do modelo selecionado (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.1.1 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial é uma técnica utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita às combinações das demais. Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumenta de sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. O planejamento fatorial é uma maneira eficiente de prever interação entre os fatores. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde o 2 significa o número de níveis e k o número de fatores. No caso de três níveis, tem-se 3^k (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Um planejamento de experimentos é dito ser ortogonal se

$$\sum_{i=1}^n x_{ki}x_{li} = 0 \text{ e } \sum_{i=1}^n x_{ki} = 0 \forall k, l, k \neq l$$

(equação 6)

onde n é o número de experimentos e x é a variável independente. Um planejamento de experimentos ortogonal leva a parâmetros independentes, ou seja, não há correlação entre os parâmetros, resultando em uma matriz diagonal para a covariância, se os modelos forem lineares e se não houver erros nas variáveis independentes. Todo planejamento fatorial com igual número de réplicas é ortogonal, mas nem todo planejamento ortogonal é fatorial. Quanto maior o número de níveis, menor a correlação entre dois parâmetros. No entanto, observa-se que a correlação diminui muito lentamente com o aumento do número de níveis (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.1.2 Planejamento fatorial com dois fatores

Esse planejamento envolve apenas dois fatores, A e B, com a e b níveis, respectivamente e n réplicas (CALADO; MONTGOMERY, 2003). O modelo matemático é dado pela equação 7.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{equação 7})$$

$$\begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

em que μ é a média global, τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento do fator, A, β_j é o efeito do j -ésimo tratamento do fator B, $(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito da interação entre τ_i e β_j e ε_{ijk} é o erro aleatório que segue a distribuição normal padrão, assim, $\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$ e $\sum_{j=1}^b \beta_j = 0$. Os efeitos de interação são definidos de tal modo que $\sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij} = 0$. Havendo n réplicas do experimento, tem-se um total de abn observações (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.1.3 Planejamento fatorial 2^k

O planejamento fatorial 2^k utiliza k fatores analisados em 2 níveis. No caso de ter 4 variáveis, $2^4 = 16$, significando com isso que 16 experimentos devem ser realizados. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando se têm muitas variáveis a se investigar. Esse procedimento fornece o menor número de corridas com os quais os k fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Conseqüentemente, esses planejamentos são largamente usados em experimentos de varredura de fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

3.2 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

3.2.1 Condições cromatográficas e equipamento

Na cromatografia gasosa por adsorção, o constituinte gasoso de interesse é adsorvido diretamente nas partículas sólidas da fase estacionária. Um diagrama esquemático de uma cromatografia gasosa está mostrado na figura 3.1. Uma amostra líquida volátil ou gasosa é injetada em um septo dentro de uma câmara aquecida, na qual ela se evapora rapidamente. O vapor é arrastado na coluna pelo gás He, N₂, ou H₂, onde ocorre o processo de adsorção e dessorção seletiva na fase estacionária sólida e os constituintes separados fluem para o detector, cuja resposta é mostrada num computador ou registrador. A coluna deve estar aquecida o bastante para proporcionar uma pressão de vapor suficiente para que os constituintes sejam eluídos (dessorção provocada por um fluxo de líquido ou de gás através de um adsorvente) num tempo razoável. O detector é mantido numa temperatura superior à da coluna, logo todos os constituintes serão gasosos (HARRIS, 2001).

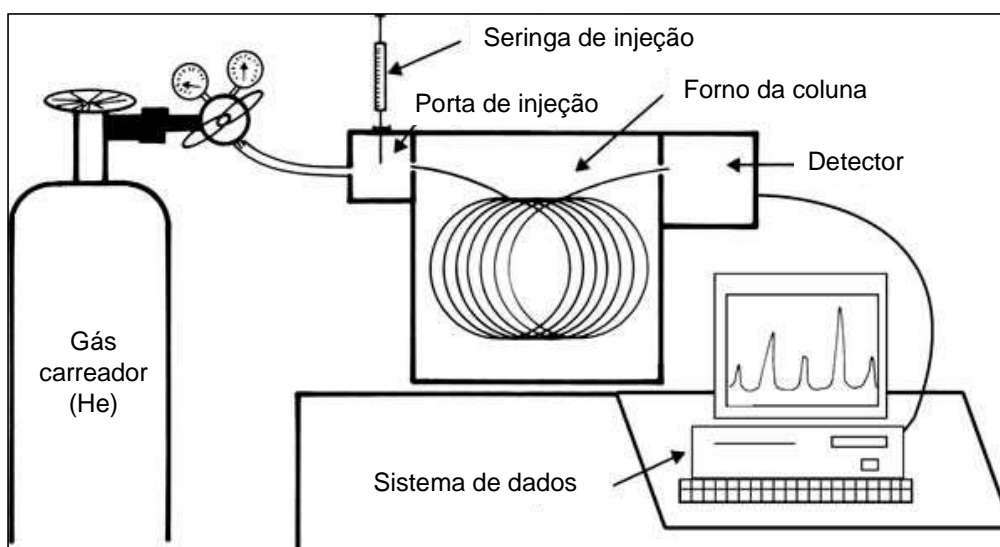


FIGURA 3.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM CROMATÓGRAFO A GÁS.
FONTE: KENKEL, 2003

O cromatógrafo utilizado para a análise da composição química do éster é um CG-FID Varian CP-3800, apresentado na figura 3.2. A análise permite a quantificação dos ésteres através de um procedimento de calibração interna; as condições cromatográficas utilizadas foram:

- a) gás de arraste na coluna: hélio;
- b) detector: ionização de chama, temperatura: 300 °C;
- c) temperatura no injetor: 250 °C;
- d) razão de split: 50:1;
- e) coluna: 60 m x 0,32 mm de sílica fundida com 1,0 μm de filme líquido, especificada como CP-SIL 5 CB da Chrompack Capillary Column;
- f) programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 270 °C permanecendo por 10 minutos, com elevação a 280 °C na razão de 20 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 7 minutos. Essa elevação muito rápida de temperatura é para diminuir o tempo de análise;
- g) tempo total de análise: 17 minutos.



FIGURA 3.2 – CROMATÓGRAFO CG – FID.
FONTE: LACAUT / UFPR

3.3 ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS

A lixiviação do heteropoliânion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ suportado na sílica por conta da presença do metanol durante a reação de esterificação foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS da Varian Inc., modelo Cary 50 scan. Verificou-se a possibilidade de contaminação do sinal analítico pelo éster, porém após diversas etapas de filtração o sinal apresentou-se sem interferências que pudessem atrapalhar a quantificação do ácido fosfotúngstico. Lixiviação é a concentração do ácido perdido após a impregnação que foi perdida durante a reação. O comprimento de onda máxima apresentado pela substância ficou em 250 nm. O heteropoliânion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ foi mensurado na solução utilizando-se as seguintes condições analíticas:

- a) correção de linha de base;
- b) solvente: água;
- c) feixe dual;
- d) absorbância máxima = 1;
- e) varredura de 800 nm a 200 nm;
- f) resolução: 1 nm;
- g) velocidade de escaneamento = 4800 nm/min.

Kozhevnikov, Kozhevnikova, Alsalme (2008) consideraram que uma lixiviação abaixo de 2,7 % do heteropoliânion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ em metanol é aceitável. No caso do presente trabalho, obteve-se lixiviação menor que 2,0 %. Mas estudou-se uma otimização da reação e no trabalho aqui apresentado uma lixiviação menor que 1 ppm foi detectada, mostrando que esse valor está dentro dos padrões aceitáveis.

O ácido fosfotúngstico foi dissolvido em metanol com uma concentração de 50 ppm, e depois foi diluído de maneira a prepararem-se 5 pontos para geração de uma curva de calibração. As concentrações preparadas foram de 1, 2, 4, 6 e 8 ppm. Após a leitura dessas concentrações e montagem da curva de calibração, leram-se as amostras das reações.

As amostras foram coletadas do meio reacional e filtradas duas vezes para garantir que estivessem isentas de impurezas que pudessem atrapalhar nas leituras do equipamento. Após isso, diluiu-se a amostra com água destilada com um volume adequado previamente calculado, para que fosse possível a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Assim por meio de cálculos e da curva de calibração determinou-se o valor da lixiviação.

Também preparou-se uma amostra utilizando o catalisador já impregnado e pode-se perceber que a sílica (suporte) não interferiu na leitura, pois não houve picos diferentes além do detectado para o ácido fosfotúngstico.



FIGURA 3.3 – ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS.
FONTE: LACAUT/UFPR

3.4 REATOR UTILIZADO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO

Dois diferentes equipamentos foram utilizados para realizar as reações, em que foram denominados Sistema 1 e Sistema 2, respectivamente. O primeiro é composto de um balão de fundo redondo de 1000 mL aquecido em uma manta térmica e o segundo, consiste em outro sistema que utiliza um evaporador rotativo. Os dois equipamentos possuíam um condensador de refluxo acoplado ao sistema.

A esterificação do ácido esteárico com metanol catalisada pelo ácido fosfotúngstico primeiramente foi realizada no Sistema 1. O esquema de montagem do equipamento pode ser visualizado na figura 3.4.

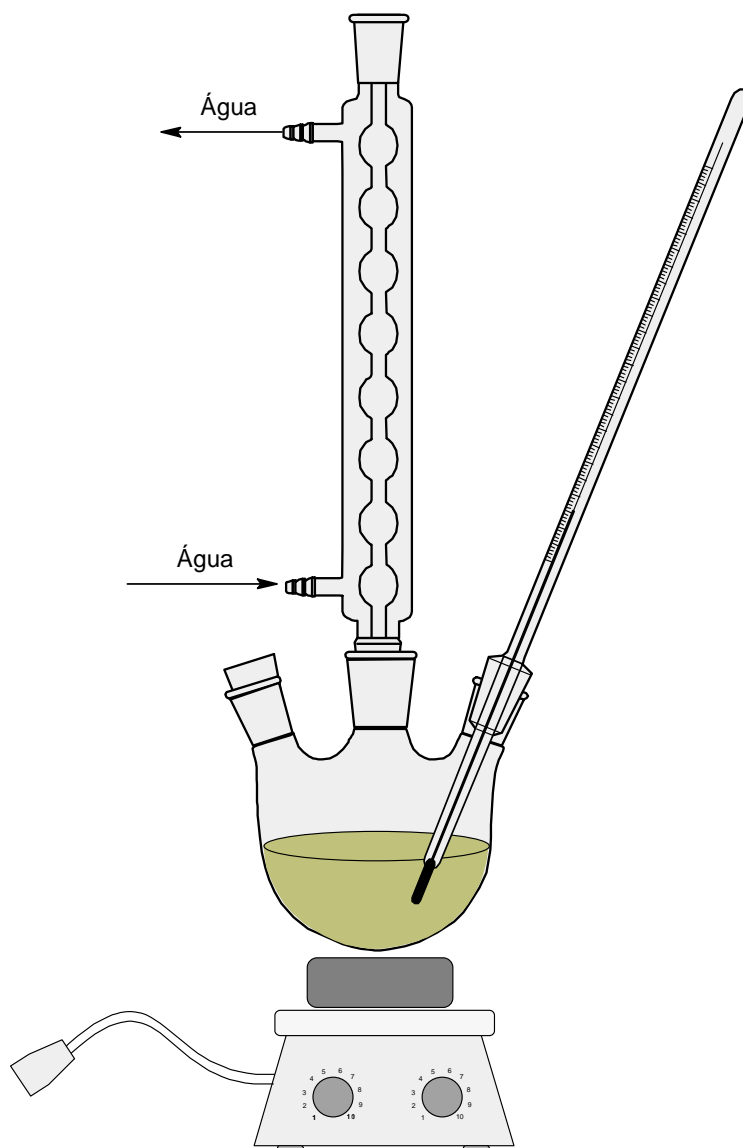


FIGURA 3.4 – ESQUEMA DO REATOR COMPOSTO POR UM BALÃO DE FUNDO REDONDO AQUECIDO COM UMA MANTA TÉRMICA.
FONTE: LACAUT / UFPR

A reação de esterificação do ácido esteárico com metanol catalisada pelo ácido fosfotúngstico também foi realizada no Sistema 2. O mesmo pode ser visto na figura 3.5. O banho do evaporador rotativo foi mantido a uma temperatura de 80 °C, com uma pequena variação de ± 3 °C (figura 3.6) para garantir que a solução no interior do balão estivesse a 65 °C, que é a temperatura de ebulição do metanol, pois o mesmo está em excesso na reação, ou seja, está limitando a temperatura da reação.



FIGURA 3.5 – EVAPORADOR ROTATIVO.
FONTE: LACAUT / UFPR



FIGURA 3.6 –TEMPERATURA DE OPERAÇÃO DO BANHO.
FONTE: LACAUT / UFPR

3.5 ESTUFA

A secagem de todos os materiais foi realizada em uma estufa da marca Quimis, a qual trabalha na faixa de temperatura de 0 até 300 °C como mostrado na figura 3.7.



FIGURA 3.7 – ESTUFA.
FONTE: LACAUT / UFPR

3.6 FORNO MUFLA

Para realizar a calcinação dos suportes impregnados, foi utilizado um forno mufla da marca Quimis que opera dentro em temperatura de até 1000 °C.



FIGURA 3.8 – FORNO MUFLA.
FONTE: CEPPA / UFPR

3.7 BALANÇA ANALÍTICA

Para pesagem dos materiais foi utilizado uma balança analítica calibrada como mostra a figura 3.9. O certificado de calibração da balança é o RBC 3638/08.



FIGURA 3.9 – BALANÇA ANALÍTICA.
 FONTE: LACAUT / UFPR

3.8 AGITADOR MAGNÉTICO

Para realização da impregnação do ácido fosfotúngstico nos suportes para o catalisador, utilizou-se um agitador magnético da marca Marte, como mostra a figura 3.10. A faixa de agitação desse agitador está entre 10-900 rpm.



FIGURA 3.10 – AGITADOR MAGNÉTICO.
 FONTE: LACAUT / UFPR

3.9 DETERMINAÇÃO DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DO ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Para determinar a água de hidratação do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Em um vidro de relógio foi pesado aproximadamente 1,0 g do ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e colocado em estufa a 130 °C durante 1 hora.

2. Após secagem, colocou-se o vidro de relógio com o ácido no dessecador para deixar estabilizar durante 1 hora.
3. Então foi pesado o material seco e assim obteve-se a massa do catalisador seco.
4. Utilizou-se a seguinte relação para calcular o grau de hidratação do ácido fosfotúngstico da marca Vetec: $(PM_{H_3PW_{12}O_{40}} + 18.n) \cdot m_{(umidade)} = 18n \cdot m_{(inicial)}$. A massa de umidade foi calculada pela diferença de peso da massa inicial e final do ácido fosfotúngstico. A massa molecular do ácido fosfotúngstico é igual a 2880,17 g/gmol e, com isso, obteve-se que o grau de hidratação do ácido igual a 12 moléculas de água.

3.10 ESCOLHA E PREPARO DO SUPORTE DO CATALISADOR

3.10.1 Secagem do suporte para o catalisador

Uma etapa do processo de impregnação do isopolimetallato na base do catalisador é a pré-secagem dessa base. Deve ser retirada toda a água existente dentro dos poros do suporte, pois são nesses espaços que serão impregnadas as moléculas do HPA. Essa retirada da água foi realizada secando os materiais em uma temperatura de 130 °C, que é uma temperatura superior à de ebulição da água 100 °C, para garantir a remoção da água presente nesses suportes.

Foram estudados nessa etapa oito tipos de suportes sendo elas a alumina HCS, a alumina PURAL SB, alumina em grão inteira e moída, zeólita, sílica (1), sílica-alumina e outra sílica (2). Os dados dos suportes estão apresentados na tabela 3.1.

TABELA 3.1 – SUPORTES UTILIZADOS NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Suporte	Área superficial (m²/g)	Tamanho médio dos poros
Alumina HCS	118,0	1,80 μm
Zeólita	305,0	75,0 μm
Sílica (1)	390,0	0,01 μm
Sílica (2)	770,0	20,7-28,0 μm
Alumina PURAL SB	250,0	45,0 μm
Sílica-Alumina	424,0	75,0 μm
Alumina em grão (inteira)	232,0	-
Alumina em grão (moída)	232,0	-

Secou-se primeiramente todas as amostras dos suportes dos catalisadores antes da impregnação com o HPA durante 8 horas a 130 °C para garantir a remoção total da água contida nos suportes. Em seguida foi realizada a impregnação dos três ácidos estudados (ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido sílico túngstico) nos oito tipos de suportes para catalisadores.

3.10.2 Impregnação dos isopolimetallatos no suporte do catalisador

A preparação dos óxidos metálicos impregnados para serem utilizados em catálise heterogênea pode ser realizada através de numerosas maneiras. Para a impregnação de óxidos metálicos, é necessária a preparação da superfície de contato do suporte e a decomposição térmica, através da calcinação para obtenção do óxido (REGALBUTO, 2007).

Como visto anteriormente, os HPAs são bastante estáveis até 300-400 °C, dependendo de sua composição. Mas a estabilidade térmica dos compostos Keggin, definida como a temperatura em que todos os prótons dos ácidos são perdidos diminui na ordem: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (465 °C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (445 °C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (375 °C) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (350 °C). O ácido fosfotúngstico é o mais forte dessa série de compostos, pois apresenta uma capacidade maior na formação de carbocátions, além de ser o mais estável termicamente (KOZHEVNIKOV, 2007).

O contato entre a solução e o suporte é uma etapa muito importante da preparação do catalisador, por impregnação. Durante essa etapa, ocorre uma interação entre o suporte e o soluto e a natureza das espécies presentes no sólido pode ser definida, antes de qualquer tratamento térmico (PIZZIO; CÁCERES; BLANCO, 1998).

A primeira etapa de impregnação dos suportes foi realizada da seguinte maneira: colocou-se 20 mL de metanol com 5 g de suporte e aproximadamente 0,20 g de ácido fosfotúngstico em um bécker. Essa solução foi deixada sob agitação magnética durante 24 horas. Após essa etapa de impregnação secaram-se os suportes durante 8 horas sendo que, a cada 2 horas, a temperatura da estufa era aumentada de 60 °C iniciais para 80 °C, em seguida a 100 °C e finalmente a 120 °C. Após essa etapa calcinaram-se os suportes com o ácido impregnado a 450 °C em uma mufla durante 3 horas. As reações foram então realizadas com o metanol e como os rendimentos também foram baixos, tentou-se uma outra maneira de impregnação.

Uma segunda etapa de impregnação foi realizada modificando-se o solvente e fazendo uma solução de 1:1 de água destilada e metanol. A solução foi preparada da seguinte forma: adicionou-se, em um bécker, 10 mL de metanol, 10 mL de água destilada, 5 g de suporte e 2 g de ácido fosfotúngstico. O aumento considerável na quantidade de ácido fosfotúngstico para impregnação do suporte foi com o intuito de preparar uma solução saturada para garantir a impregnação do mesmo. A solução formada estava com excesso de ácido fosfotúngstico visando a saturação do meio. A solução foi deixada durante 24 horas sob agitação magnética. A etapa de secagem e de calcinação foi realizada da mesma forma que citada no procedimento anterior, e novamente a eficiência do catalisador foi avaliada.

Essas proporções foram avaliadas, pois existem diversas maneiras citadas por artigos, mas nenhuma literatura deixa claramente dito a quantidade ótima de suporte, solvente e HPA na impregnação, por isso foram testados estes valores descritos acima, somente para um estudo inicial que posteriormente foi otimizado.

3.10.3 Reação de esterificação com isopolimetálatos

Realizou-se primeiramente a reação homogênea com os três ácidos dessa série de compostos, o ácido fosfotúngstico, o ácido sílico túngstico e o ácido fosfomolibdico, nas mesmas condições reacionais. As reações foram realizadas a 65 °C, temperatura de ebulição do metanol, durante um período de 4 horas, e uma razão de álcool: ácido esteárico de 50:1, com 5 % de catalisador. Essas reações foram quantificadas pelo método do item 3.2.1 e o ácido que apresentou uma maior conversão foi o ácido fosfotúngstico.

O mesmo comportamento foi observado com catalisadores heterogêneos. Primeiramente foram realizados testes de impregnação com o ácido que apresentou o maior rendimento na formação do éster final em todos os suportes citados na tabela 3.1, e posteriormente o suporte que apresentou os melhores resultados para a impregnação foi estudado com maior profundidade. Realizou-se então o planejamento fatorial para avaliar melhor o efeito da temperatura de calcinação, da secagem do suporte, razão de álcool:ácido esteárico e da quantidade de catalisador empregada na reação.

3.11 SOLVENTES, ÁCIDO ESTEÁRICO E HPAs

O metanol utilizado nas reações é da marca F. Maia, com pureza de 99,8 %. O ácido esteárico utilizado é da marca Merck, com 97 % de pureza e os HPAs (ácido fosfotúngstico, ácido sílico túngstico e o ácido fosfomolibdico) são da marca Vetec com pureza de 99 %.

3.12 AJUSTE DE DADOS DA EQUAÇÃO CINÉTICA

A reação de esterificação é considerada uma reação reversível. Assim, testou-se as cinéticas de primeira e segunda ordem reversíveis para ajustar os dados experimentais sendo que para a escolha do modelo utilizou-se o método da integral. O método integral de análise testa uma equação particular de taxa integrando e comparando a curva estimada da concentração versus tempo com os respectivos dados experimentais. Se o ajuste não for satisfatório, outra equação de

taxa deve ser proposta e testada. Este método é especialmente útil para o ajuste de tipos simples de reações (LEVENSPIEL, 2000).

A curva cinética foi ajustada utilizando o Origin™ versão 5.0 para desenvolver o método integral e escolher a ordem da reação. Obtendo-se a ordem da reação e a curva cinética, foi possível retirar os dados para calcular a constante cinética k .

Mesmo a reação de esterificação sendo bimolecular, trabalhou-se com uma reação unimolecular de primeira ordem, pois a quantidade de metanol é muito maior que a quantidade de ácido esteárico na reação. Por isso pode-se dizer que o número de moles de metanol é muito maior que o número de moles do ácido esteárico, considerando a reação então unimolecular, ou seja, dependente somente do metanol.

Para uma reação unimolecular reversível de primeira ordem a equação da taxa é dada pela equação 9, com $\theta = C_{R0}/C_{A0}$:



$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \\ &= k_1 (C_{A0} - C_{A0} X_A) - k_2 (\theta C_{A0} + C_{A0} X_A) \end{aligned} \quad (\text{equação 9})$$

onde: k_1 = Constante cinética da reação na direção direta.

k_2 = Constante cinética da reação na direção inversa.

no equilíbrio, $dC_A/dt = 0$. Conseqüentemente, da equação 19 obtemos a fração de conversão de A nas condições de equilíbrio:

$$K_C = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{\theta + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} = -\ln \left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right) \quad (\text{equação 10})$$

onde: C_{Re} = Concentração de equilíbrio do produto R em gmol/L.

C_{Ae} = Concentração de equilíbrio do produto R em gmol/L.

X_{Ae} = Fração molar de equilíbrio do componente A.

e a constante de equilíbrio como:

$$K_c = k_1/k_2 \quad (\text{equação 11})$$

Onde: K_c = Razão entre as duas constantes de equilíbrio da ordem inversa e direta da reação.

Combinando as três equações anteriores, obtemos, em termos da conversão de equilíbrio:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(\theta + 1)}{\theta + X_{Ae}} (X_{Ae} - X_A) \quad (\text{equação 12})$$

Com as conversões medidas em termos de X_{Ae} , esta equação pode ser vista como uma reação irreversível de pseudoprimeira ordem, cuja integração resulta em:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{\theta + 1}{\theta + X_{Ae}} k_1 t \quad (\text{equação 13})$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 REAÇÃO HOMOGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM ETANOL

Foram realizadas reações homogêneas do ácido esteárico com etanol no Sistema 1 e foi verificado que o rendimento é muito baixo, alcançando-se um rendimento de, no máximo, de 24,8 % utilizando o ácido fosfotúngstico como catalisador. A reação de esterificação foi realizada com uma razão mássica de etanol em relação ao ácido esteárico de 50:1 e 5 % de ácido fosfotúngstico. A reação teve uma duração de 4 horas à temperatura de ebulição do etanol na pressão de 686 mmHg e de 70 °C realizando pela correção barométrica (PERRY; CHILTON, 1973).

4.2 REAÇÃO HETEROGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM ETANOL

As reações com etanol foram realizadas no Sistema 1. A reação ocorreu na temperatura de ebulição do etanol, 70 °C durante um tempo de 4 horas com conversão de 5 % (m/m). A reação de esterificação foi realizada com uma razão mássica de etanol em relação ao ácido esteárico de 50:1 com 5 % (m/m) do catalisador impregnado. Devido ao baixo rendimento obtido, optou-se por trocar o etanol pelo metanol que é mais reativo, por causa do seu maior momento dipolar e pela sua disponibilidade de maior número de referências bibliográficas que utilizaram este álcool, para efeito comparativo (MORRISON; BOYD, 2005). A nova tentativa de utilizar-se o etanol na catálise heterogênea deve-se ao fato de o mesmo ser produzido pelo Brasil, e por ser menos tóxico, por isso os testes foram realizados.

Para o caso da reação heterogênea é de se esperar menor conversão, pois mesmo utilizando a mesma relação mássica de catalisador que em fase homogênea há que se considerar que a maior parte do catalisador heterogêneo se constitui de suporte inerte.

Estudos de catálise homogênea e cinética da reação de esterificação foram realizados nos dois equipamentos com o novo solvente com resultados mais significativos.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES HPAs

Apesar de saber anteriormente que o ácido fosfotúngstico é o mais forte da série desses compostos, como visto na literatura, realizou-se o teste da catálise homogênea com o ácido sílico túngstico e com o ácido fosfomolibdico nas mesmas condições reacionais utilizadas com o ácido fosfotúngstico. As condições utilizadas foram de 5 % (m/m) do ácido, uma razão mássica de 50:1 de álcool metílico e ácido esteárico, e a reação ocorreu durante um tempo de 4 horas na temperatura de ebulição do metanol. Uma quantia alta de metanol foi utilizada no início para garantir a conversão do ácido esteárico em éster e o mesmo foi o escolhido para ser utilizado em excesso, pois é o reagente de menor custo dessa reação.

No primeiro sistema, ou seja, o que possui a manta de aquecimento, as conversões obtidas para o ácido fosfomolibdico e o para o ácido sílico túngstico foram de 61,8 % e 0,4 % respectivamente. Para o segundo sistema, do evaporador rotativo, os rendimentos foram de 83,8 % e 1,3 % para o ácido fosfomolibdico e para o ácido sílico túngstico, respectivamente. As conversões obtidas para o ácido fosfotúngstico foram em média de 77,0 % no primeiro sistema e de 95,0 % no segundo. Dessa forma optou-se por trabalhar somente com o ácido fosfotúngstico, devido a sua alta conversão comparada aos outros ácidos. Observa-se que a conversão foi maior no segundo sistema evidenciando-se que a agitação durante a reação promoveu maior contato entre os reagentes com o catalisador.

4.4 REAÇÃO HOMOGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM METANOL

Primeiramente realizou-se esta reação em um balão de fundo redondo durante um período de 4 horas a uma temperatura de 65 °C (temperatura de ebulição do metanol). As condições utilizadas na reação com metanol foram as mesmas empregadas na reação com o etanol. A reação ocorreu numa razão mássica de álcool (metanol) em relação ao ácido esteárico de 50:1 e 5 % (m/m) de catalisador (ácido fosfotúngstico). A conversão obtida depois de 4 horas de reação foi em média de 80,0 %. A tabela 4.1 apresenta os testes de reprodutibilidade nos diferentes equipamentos, mas nas mesmas condições reacionais.

Ensaio de reprodutibilidade com repetição de 10 vezes foram realizados em ambos os sistemas com reação homogênea. No primeiro sistema a média obtida foi de 77,7 %, com variação percentual de 0,6 %, enquanto que no segundo sistema obteve-se uma média de 95,3 %, com variação percentual de 0,5 %, conforme apresentado na tabela 4.2. Os cálculos estatísticos para obtenção da variação percentual seguiram o procedimento apresentado na dissertação de CÔCCO (2003).

TABELA 4.1 – TESTE DE REPRODUTIBILIDADE EM DIFERENTES EQUIPAMENTOS

Leituras	Balão com fundo redondo	Evaporador Rotativo
	Sistema 1	Sistema 2
	Conversão (%)	Conversão (%)
1	79,2	93,3
2	78,4	90,8
3	75,2	94,9
4	78,6	92,3
5	75,8	97,9
6	76,8	96,3
7	75,7	95,4
8	82,7	96,9
9	81,0	95,7
10	73,9	100

NOTA: Reprodutibilidade da reação de esterificação homogênea do ácido esteárico com metanol catalisada com ácido fosfotúngstico realizada no balão com fundo redondo com aquecimento em manta térmica e no evaporador rotativo com aquecimento em um banho térmico.

TABELA 4.2 – DADOS ESTATÍSTICOS PARA O EVAPORADOR ROTATIVO E O BALÃO DE FUNDO REDONDO

Medidas	Balão com fundo redondo	Evaporador Rotativo
	Sistema 1	Sistema 2
Média	77,7	95,3
Desvio Padrão	2,3	2,0
Desvio Padrão da Média	0,2	0,2
Intervalo +/-	0,5	0,5
Variação Percentual	0,7	0,5

4.5 CINÉTICA HOMOGÊNEA

Estudou-se a cinética homogênea nos dois equipamentos para poder comparar as conversões obtidas. A reação ocorreu nas mesmas condições do item 3.4, mas no balão com fundo redondo aquecido com a manta térmica, a reação teve uma duração de 8 horas para atingir conversão total da reação de 100 %, enquanto que no evaporador rotativo a reação teve uma duração de 3 horas. Isso pode estar associado à agitação mecânica do balão com o evaporador rotativo, o que garantiria que todo o meio estaria na temperatura de 65 °C, o que não pode ser afirmado no caso do balão parado, já que a temperatura na parede pode ser diferente da temperatura do líquido no centro do balão.

Foi realizada graficamente a verificação da ordem da reação e também sua reversibilidade utilizando o método da integral como apresentado no item 3.12. A equação que melhor se ajustou foi a da reação de primeira ordem reversível, como já era esperado, o fato da reação ser de primeira ordem também já era esperado, porque o metanol está em excesso. O melhor modelo ajustado aos dados cinéticos para os dois sistemas utilizados foi o mesmo, ou seja, o modelo de primeira ordem reversível. A tabela 4.3 apresenta os dados cinéticos para os dois sistemas.

TABELA 4.3 – CONVERSÃO DAS REAÇÕES NOS DOIS SISTEMAS UTILIZADOS NA CINÉTICA HOMOGÊNEA.

Tempo (min)	Cinética Balão com fundo redondo (% m/m)	Cinética Evaporador Rotativo (%m/m)
0	3,1	1,7
10	11,4	19,8
20	15,9	28,2
30	22,1	39,8
40	24,3	46,2
50	31,0	52,3
60	33,3	59,6
80	45,9	66,9
100	46,6	77,3
120	60,1	85,6
150	64,2	88,3
180	79,7	92,6
210	80,8	95,7
240	85,3	98,1
270	86,7	98,9
300	88,9	99,2
330	92,9	-
360	93,1	-
390	94,2	-
420	94,8	-
450	95,1	-
480	96,2	-

Os valores apresentados na tabela 4.3 da conversão da reação homogênea no evaporador rotativo, na verdade são uma média calculada em cima da realização de três experimentos realizados da mesma maneira. Os valores dos três experimentos realizados estão apresentados na tabela 4.4. Realizou-se três reações pelo fato de que a retirada das amostras é muito difícil. A amostragem é complicada devido ao fato de que o evaporador rotativo deve ser parado e a amostra coletada rapidamente. Como o éster é sólido, uma pequena demora na amostragem resulta

num dado não muito confiável, pois com o resfriamento, a amostra começa a solidificar muito rapidamente. Com a solidificação do éster a quantificação torna-se comprometida. Dessa maneira, os valores dos dados cinéticos tiveram muitas variações. Resolveu-se então fazer a reação em triplicata para obter uma média mais aproximada da realidade.

TABELA 4.4 – CONVERSÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS NO EVAPORADOR ROTATIVO.

Tempo (min)	Cinética 1	Cinética 2	Cinética 3
0	1,2	0,8	3,1
10	9,6	15,9	33,9
20	18,6	26,2	39,9
30	24,7	50,5	44,3
40	38,7	52,0	47,9
50	42,5	65,0	49,3
60	52,9	71,0	54,9
80	60,7	75,1	64,9
100	79,1	80,9	71,9
120	89,9	86,8	80,1
150	92,0	88,3	84,6
180	96,8	91,3	89,6
210	98,7	97,3	91,1
240	99,1	98,8	96,5
270	-	99,0	98,8
300	-	99,4	99,0

A figura 4.1 apresenta a curva cinética para o evaporador rotativo e para o balão de fundo redondo, conversão *versus* tempo. Os dados utilizados para as curvas da figura 4.1 estão apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4.

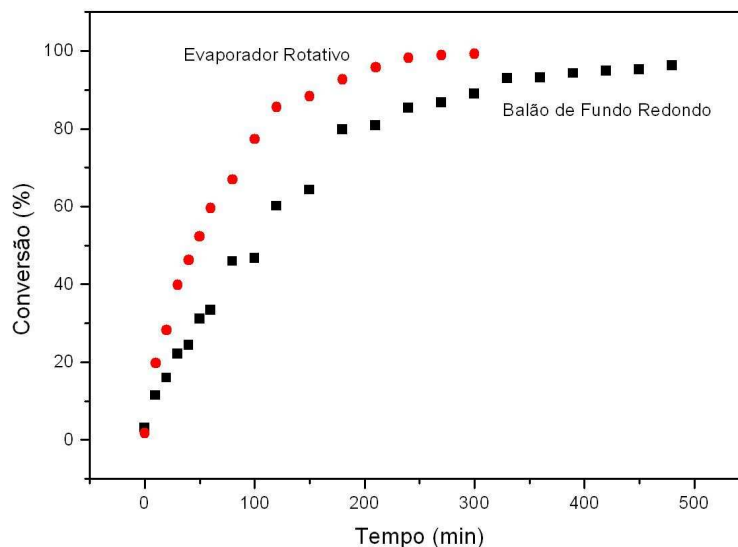


FIGURA 4.1 – CINÉTICA HOMOGÊNEA NOS DOIS SISTEMAS

O modelo matemático utilizado nos ajustes dos dados foi apresentado e melhor explicado no item 3.12.

Com os dados da tabela 4.3 foi realizado o ajuste das equações para descobrir a ordem das reações. Na tabela 4.5 estão apresentados os dados para a reação reversível de primeira ordem no evaporador rotativo e a figura 4.2 apresenta o ajuste destes dados para este modelo de equação.

TABELA 4.5 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO.

CONTINUA

Tempo (min)	$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Aeq}}\right)$
0	0,0
10	0,2
20	0,3
30	0,5
40	0,6
50	0,7
60	0,9
80	1,1
100	1,5

TABELA 4.5 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO. **CONCLUSÃO**

Tempo (min)	$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Aeq}}\right)$
120	1,9
150	2,1
180	2,6
210	3,1
240	3,9
270	4,5
300	4,8

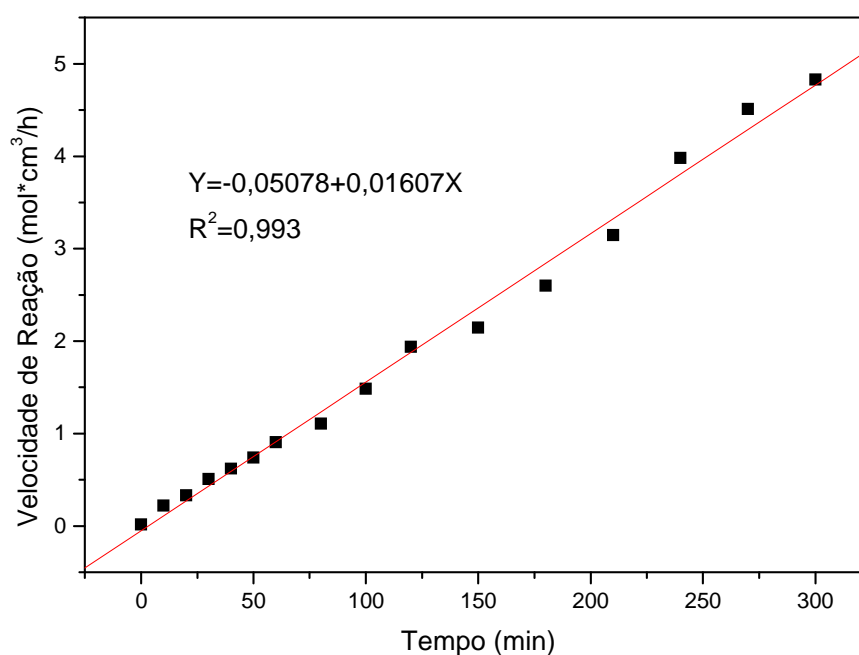


FIGURA 4.2 – AJUSTE DA EQUAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO.

Na tabela 4.6 estão apresentados os dados para a reação reversível de primeira ordem no balão de fundo redondo, que podem ser visualizadas na figura 4.3. Percebe-se bom ajuste do modelo aos dados obtidos, apesar da dificuldade da amostragem.

TABELA 4.6 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEL PARA O BALÃO DE FUNDO REDONDO.

Tempo (min)	$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Aeq}}\right)$
0	0,0
10	0,1
20	0,2
30	0,3
40	0,3
50	0,4
60	0,4
80	0,6
100	0,7
120	0,9
150	1,1
180	1,7
210	1,8
240	2,1
270	2,3
300	2,5
330	3,2
360	3,3
390	3,7
420	3,9
450	4,1

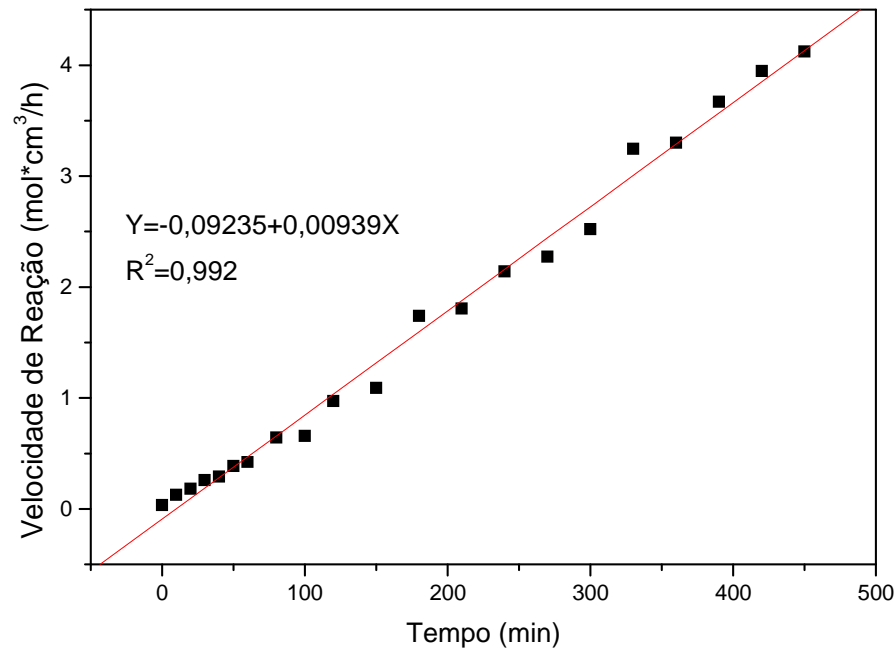


FIGURA 4.3 – AJUSTE DA EQUAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEL PARA O BALÃO DE FUNDO REDONDO.

Na tabela 4.7 estão apresentados os dados para a reação reversível de segunda ordem no evaporador rotativo. A seguir a figura 4.4 que representa o ajuste destes dados para este modelo de equação, denotando claramente que a reação não é de segunda ordem.

TABELA 4.7 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO.

CONTINUA

Tempo (min)	$\ln \left[\frac{X_{Aeq} - (2X_{Aeq} - 1)X_A}{X_{Aeq} - X_A} \right]$
0	0
10	4,4E-16
20	6,7E-16
30	1,1E-15
40	1,8E-15
50	1,9E-15
60	3,1E-15
80	3,9E-15
100	6,9E-15

TABELA 4.7 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO. **CONCLUSÃO**

Tempo (min)	$\ln \left[\frac{X_{Aeq} - (2X_{Aeq} - 1)X_A}{X_{Aeq} - X_A} \right]$
120	1,2E-14
150	1,5E-14
180	2,5E-14
210	4,4E-14
240	1,1E-13
270	1,8E-13
300	2,5E-13

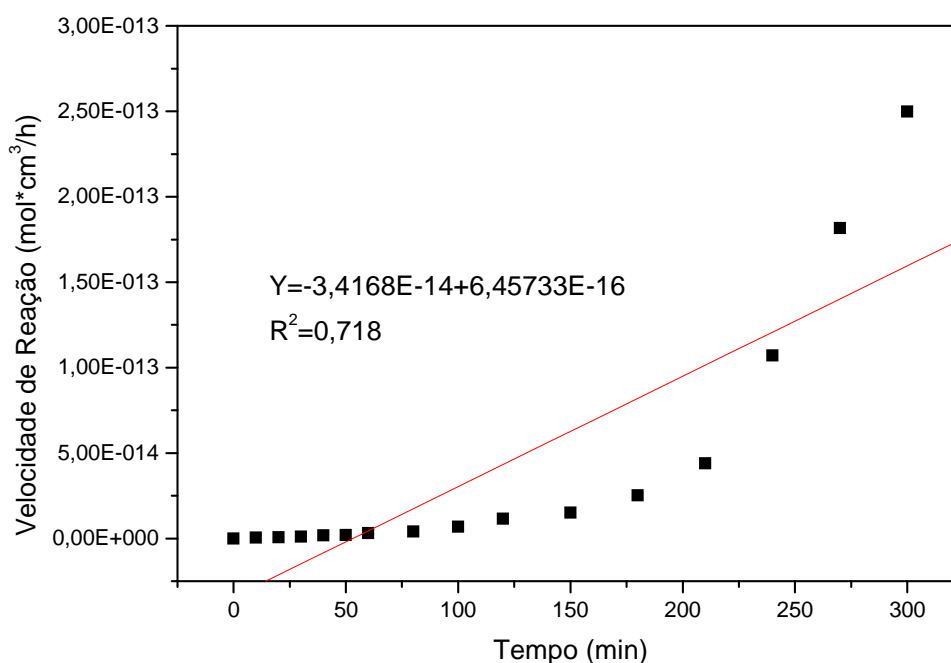


FIGURA 4.4 – AJUSTE DA EQUAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM REVERSÍVEL PARA O EVAPORADOR ROTATIVO.

Na tabela 4.8 estão apresentados os dados para a reação reversível de segunda ordem no balão de fundo redondo e a figura 4.5 representa o ajuste destes dados para este modelo de equação. Novamente, o modelo não representa os dados experimentais.

TABELA 4.8 – DADOS AJUSTADOS PARA EQUAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM REVERSÍVEL PARA O BALÃO DE FUNDO REDONDO.

Tempo (min)	$\ln \left[\frac{X_{Aeq} - (2X_{Aeq} - 1)X_A}{X_{Aeq} - X_A} \right]$
0	0,0
10	0,0
20	0,0
30	0,0
40	0,0
50	0,0
60	0,0
80	0,1
100	0,1
120	0,1
150	0,1
180	0,3
210	0,3
240	0,4
270	0,5
300	0,6
330	0,9
360	1,0
390	1,3
420	1,5
450	1,6

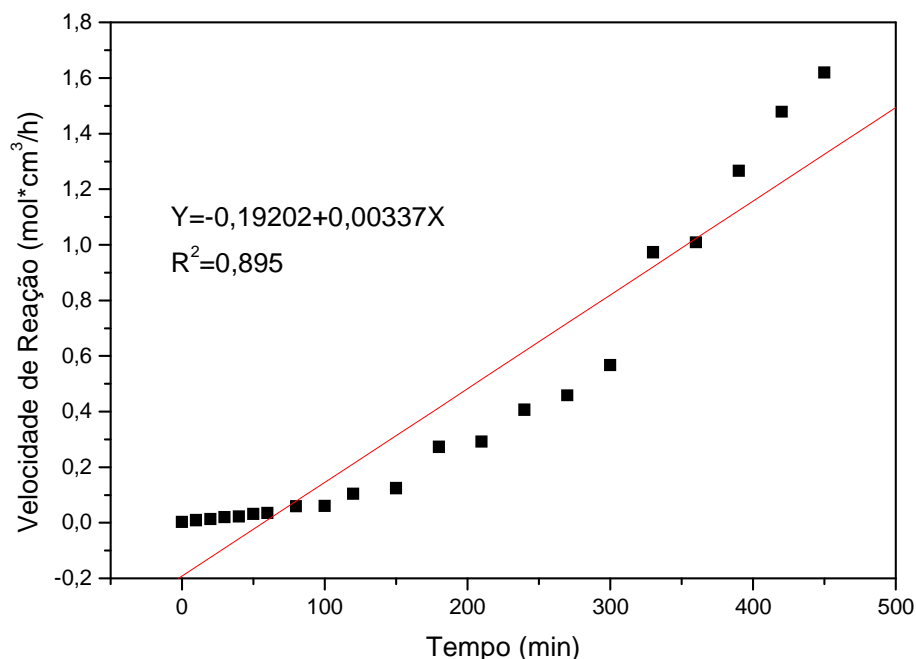


FIGURA 4.5 – AJUSTE DA EQUAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM REVERSÍVEL PARA O BALÃO DE FUNDO REDONDO.

Observando as duas reações realizadas em sistemas diferentes, pode-se notar que a reação ocorrida no evaporador rotativo gerou uma curva muito parecida com a dos dados obtidos no balão de fundo redondo, mas em um tempo de reação menor. Por isso, optou-se a partir daí trabalhar-se somente com o evaporador rotativo nas reações de catálise heterogênea.

4.6 REAÇÃO HETEROGÊNEA DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM METANOL

Após este primeiro estudo, procurou-se avaliar a influência do suporte do ácido fosfotúngstico na atividade do catalisador heterogêneo, utilizando uma razão de metanol:ácido esteárico de 50:1, e acrescentando aproximadamente as 5 g de suporte impregnados. Essas reações tiveram duração de 4 horas. A tabela 4.9 apresenta as conversões obtidas para cada combinação de suporte mais ácido. Verificou-se que agitação no preparo do catalisador foi de fundamental importância para uma melhor homogeneização do meio, e conseqüentemente, uma melhor impregnação. Foi testada a impregnação do suporte com os HPAs sem agitação e

os rendimentos foram extremamente baixos. Detectou-se que a agitação é um fator que deve ser considerado com cuidado, pois influencia no rendimento final da reação.

TABELA 4.9 – CONVERSÕES DOS SUPORTES IMPREGNADOS COM O ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO.

Suporte	Conversões (%)
Alumina HCS	1,3
Alumina em grão inteira	2,2
Alumina em grão moída	3,1
Zeólita	2,7
Alumina PURAL SB	15,9
Sílica-alumina	4,3
Sílica (1)	21,4
Sílica (2)	6,9

Através da tabela 4.9 pode-se verificar que a alumina HCS, a alumina em grão inteira e moída, e a zeólita foram os suportes que renderam conversões inferiores a 4 %. A granulometria utilizada da alumina em grão moída foi a de 270 mesh, pois quanto menor a partícula melhor a impregnação do ácido. O valor de 270 mesh foi escolhido, devido o fato desta peneira ser a de menor granulometria disponível no laboratório, e como quanto menor as partículas do suporte melhor a impregnação, optou-se por esse valor. A conversão alcançada foi muito baixa devido o fato da concentração da solução preparada com o metanol e o ácido fosfotúngstico estar muito baixa, então realizou-se uma segunda etapa de impregnação com algumas modificações no preparo da solução. O preparo foi refeito com os seguintes suportes: alumina PURAL SB, sílica-alumina, sílica (1) e sílica (2), aplicando-se a segunda etapa da impregnação descrita no item 3.10.2.

A reação em meio heterogêneo foi realizada durante um período de 4 horas, com uma razão de metanol: ácido esteárico de 50:1 e com 25 % (m/m) de catalisador, quantidade total de catalisador impregnado. As conversões obtidas com estes suportes impregnados estão apresentadas na tabela 4.10.

TABELA 4.10 – CONVERSÕES DOS SUPORTES IMPREGNADOS COM O ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO.

Suporte	Conversões (%)
Alumina PURAL SB	13,8
Sílica-alumina	8,44
Sílica (1)	95,4
Sílica (2)	8,7

Como o valor obtido para a sílica (1) foi extremamente superior aos demais suportes, resolveu realizar novamente a impregnação dos oito suportes utilizando a segunda maneira de impregnação para confirmar esses dados. As reações foram realizadas com 2 horas de duração e as demais condições reacionais foram mantidas. As conversões estão apresentadas na tabela 4.11, confirmando os valores. A alumina em grão inteira não foi testada novamente, pois todos os suportes foram moídos e utilizou-se uma granulometria igual para todos de 270 mesh.

TABELA 4.11 – CONFIRMAÇÃO DAS CONVERSÕES DOS SUPORTES IMPREGNADOS COM O ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO.

Suporte mais o ácido fosfotúngstico	Conversões (%)
Alumina HCS	2,4
Alumina em grão moída	3,9
Zeólita	3,1
Alumina PURAL SB	16,3
Sílica-alumina	5,3
Sílica (1)	84,0
Sílica (2)	8,2

Com esses resultados optou-se por trabalhar com a sílica (1) impregnada com o ácido fosfotúngstico para otimizar a catálise heterogênea. Para comprovar que o ácido fosfotúngstico também seria mais ativo na catálise heterogênea, realizou-se a impregnação do ácido sílico túngstico e do ácido fosfomolibdico na sílica da mesma maneira que foi realizada com o ácido fosfotúngstico. A secagem do suporte foi realizada da mesma forma, o que foi alterado foram as temperaturas

de calcinação que, para esses ácidos devem ser menores que 450 °C, pois a degradação dos mesmos ocorre a temperaturas menores. Para o ácido sílico túngstico a temperatura de calcinação utilizada foi de 400 °C e para o ácido fosfomolibdico foi de 350 °C. As conversões obtidas para os ácidos foram de 1,6 % para a reação realizada com o ácido sílico túngstico impregnado na sílica e de 42,7 % para o ácido fosfomolibdico impregnado no mesmo suporte. Nestas reações também foi utilizado uma quantidade de 25 % (m/m) de catalisador e as mesmas condições reacionais descritas acima. Como a conversão do ácido fosfotúngstico foi maior que os outros decidiu-se trabalhar somente com este ácido e o melhor suporte.

4.6.1 Planejamento fatorial completo para impregnação do catalisador

Em muitas situações não se conhece a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta. Para não correr o risco de excluir fatores que possam vir a ser importantes, deve-se estudar, nesse caso, o maior número possível de variáveis. A partir da literatura foi possível verificar que no processo de impregnação os pesquisadores utilizam soluções saturadas do ácido. Por esse motivo, a variável quantidade de heteropoliácido e suporte a ser impregnado foram fixados nas quantidades de 2 e 5 g respectivamente. Esta solução foi deixada sob agitação magnética durante 24 horas e após esse processo foi realizada a secagem e a calcinação. Optou-se por estudar a secagem e a calcinação no planejamento experimental, devido à importância descrita na literatura (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007), já que fixou-se a impregnação com solução saturada de HPA e a temperatura da reação de 65 °C, limitada pelo metanol em excesso.

As reações do planejamento experimental tiveram uma duração de quatro horas. A razão de álcool (metanol): ácido esteárico foi de 50:1 com 25 % (m/m) de catalisador. Na tabela 4.12 está apresentado o planejamento fatorial (2x2) realizado.

TABELA 4.12 – PLANEJAMENTO FATORIAL DA IMPREGNAÇÃO DO CATALISADOR

Variáveis		-	+
1	Tempo de Secagem (8 horas)	Processo A	Processo B
2	Temperatura de Calcinação (°C)	350	450

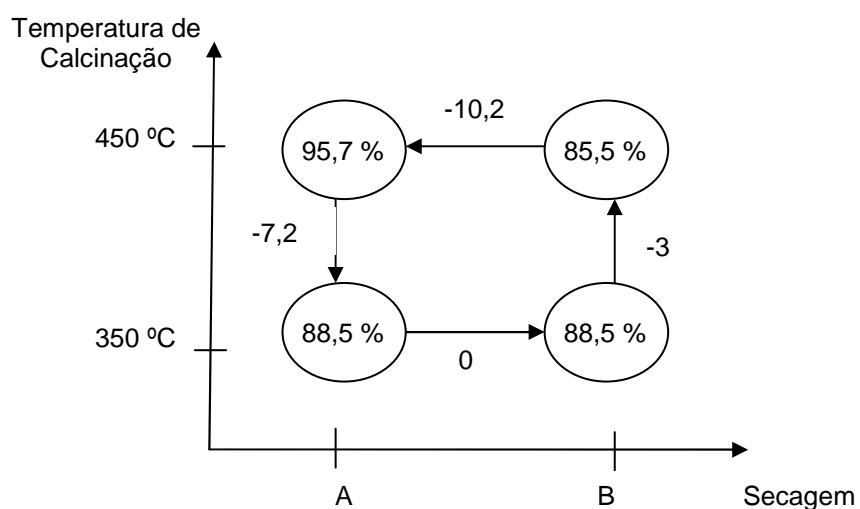
TABELA 4.13 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Ensaio	T (°C)	Processo de Secagem
1	350	A
2	450	A
3	350	B
4	450	B

TABELA 4.14 – PROCESSOS DE SECAGEM

Processo de Secagem A	Processo de Secagem B
2 horas a 60 °C	2 horas a 60 °C
2 horas a 80 °C	3 horas a 80 °C
2 horas a 100 °C	3 horas a 120 °C
2 horas a 120 °C	

As reações foram realizadas e os resultados das reações heterogêneas estão apresentados na figura 4.6.

**FIGURA 4.6 – CONVERSÕES DO PRIMEIRO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.**

Após realizadas as reações observou-se que a temperatura de calcinação e a forma de secagem são duas variáveis que influenciaram na reação. Na secagem A, na qual se realizou uma mudança menos brusca de temperatura, é possível que os cristais formados sejam menores e de tamanho mais uniforme. Em conjunto com a maior temperatura de calcinação, obteve-se a melhor conversão, levando-se a outro planejamento experimental, como mostra a tabela 4.15; alterando-se a temperatura de calcinação para um patamar menor 400 °C.

TABELA 4.15 – PLANEJAMENTO FATORIAL DA IMPREGNAÇÃO DO CATALISADOR

Variáveis		-	+
1	Tempo de Secagem (8 horas)	Processo A	Processo B
2	Temperatura de Calcinação (°C)	400	450

TABELA 4.16 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Ensaio	T (°C)	Processo de Secagem
1	400	A
2	450	A
3	400	B
4	450	B

TABELA 4.17 – PROCESSOS DE SECAGEM

Processo de Secagem A	Processo de Secagem B
2 horas a 60 °C	2 horas a 60 °C
2 horas a 80 °C	3 horas a 80 °C
2 horas a 100 °C	3 horas a 120 °C
2 horas a 120 °C	

As reações foram realizadas e as conversões observadas das reações heterogêneas estão apresentados na figura 4.7.

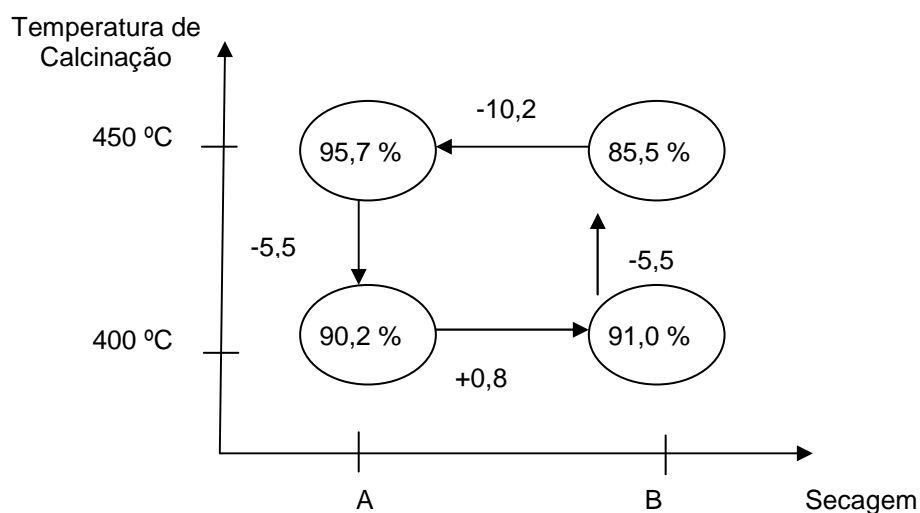


FIGURA 4.7 – SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Após essa nova etapa observou-se que a menor temperatura de calcinação influencia negativamente na conversão final da reação. Testou-se outras condições de secagem com maior patamar de temperatura em outro planejamento experimental como mostra a tabela 4.18.

TABELA 4.18 – PLANEJAMENTO FATORIAL DA IMPREGNAÇÃO DO CATALISADOR

Variáveis		-	+
1	Tempo de Secagem (8 horas)	Processo A	Processo C
2	Temperatura de Calcinação (°C)	450	500

TABELA 4.19 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Ensaio	T (°C)	Processo de Secagem
1	450	A
2	500	A
3	450	C
4	500	C

TABELA 4.20 – PROCESSOS DE SECAGEM	
Processo de Secagem A	Processo de Secagem C
2 horas a 60 °C	1 hora a 60 °C
2 horas a 80 °C	2 horas a 80 °C
2 horas a 100 °C	2 horas a 100 °C
2 horas a 120 °C	1 hora a 120 °C

Com este último planejamento definiu-se qual era um melhor ponto para a reação heterogênea. Na figura 4.8 abaixo está apresentada as conversões para este novo planejamento.

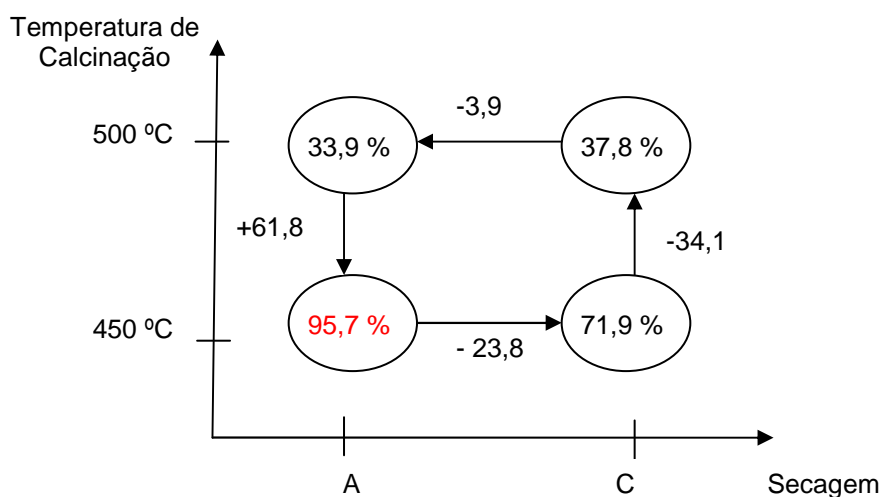


FIGURA 4.8 – TERCEIRO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Na figura 4.9 está apresentado um resumo de todos os pontos dos planejamentos anteriores para facilitar e identificar o processo de secagem e a influência da temperatura de calcinação. A figura 4.9 permite visualizar os limites testados e mapear o que falta ser testado dentro destes limites.

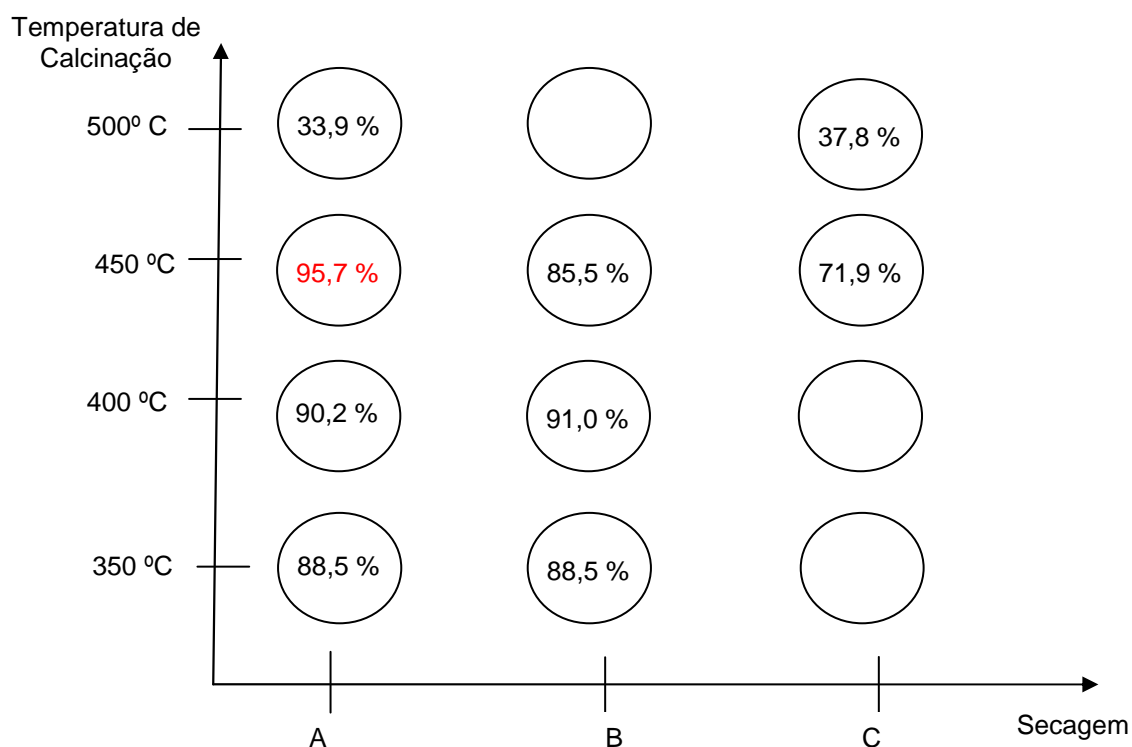


FIGURA 4.9 – AGRUPAMENTO DOS TRÊS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS ANTERIORMENTE REALIZADOS.

Montando-se um esquema para relacionar os três planejamentos experimentais realizados notou-se que faltaram três pontos a serem estudados, que foram o ponto de calcinação de 500 °C e secagem B e os pontos de calcinação de 350 °C e 400 °C e secagem C. Executou-se então os três pontos faltantes para finalizar um mapeamento de estudo. A figura 4.10 está apresentando o planejamento experimental no qual os pontos faltantes na figura 4.9 foram executados e estão sendo apresentados.

Confirmou-se, portanto, que a melhor conversão foi na temperatura de calcinação de 450 °C e com o modo A de secagem.

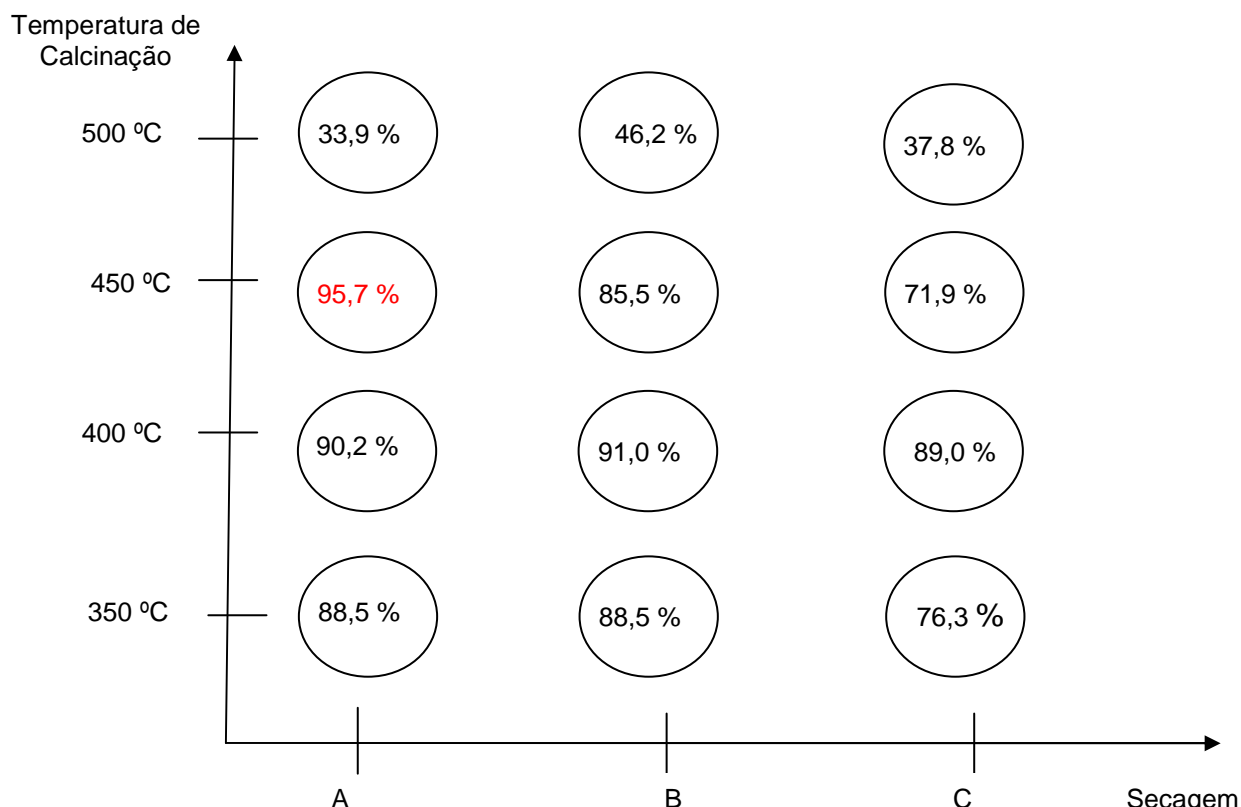


FIGURA 4.10 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO

A partir do ponto ótimo realizou-se a reação de esterificação em meio heterogêneo com uma razão de álcool (metanol):ácido esteárico de 50:1 e com 25 % (m/m) de catalisador à base de sílica (1) impregnada com o ácido fosfotúngstico.

Pode-se perceber que na temperatura de calcinação de 500 °C o rendimento caiu consideravelmente. Isso se deve ao fato de que o ácido fosfotúngstico na temperatura acima de 470 °C sofre oxidação, como é mostrado na figura 2.15. A decomposição completa, ou seja, a degradação do ácido fosfotúngstico ocorre em cerca de 610 °C (KOZHEVNIKOV, 2007).

Já nas temperaturas de calcinação menores que 450 °C o rendimento não foi baixo, mas inferior ao obtido na temperatura de 450 °C. Isso se deve ao fato de que nesta temperatura está garantida a perda das moléculas de água presentes no ácido fosfotúngstico e a sua formação em um óxido, o que significa que o mesmo está fixado na estrutura do suporte.

A forma de secagem também é um complicador no preparo do suporte, pois se a secagem muito rápida, podem se formar cristais maiores, o que significaria um

aumento da resistência ao transporte de massa com conseqüente perda na conversão da reação. Quando a secagem foi feita de forma mais lenta, obtêm-se cristais menores o que ajuda a acelerar a reação, como apresenta a listeratura.

4.6.2 Teste de lixiviação do ponto otimizado

Realizou-se o teste de lixiviação do ponto otimizado no planejamento fatorial apresentado na figura 4.10 anteriormente utilizando o espectrofotômetro UV/VIS apresentado na figura 3.3. Primeiramente fez-se uma curva analítica com 5 pontos de diferentes concentrações, utilizando-se o ácido fosfotúngstico puro diluído em água destilada, para poder-se comparar com o ponto da reação a ser lido. A curva analítica gerou uma equação para que se pudesse quantificar o ácido presente no resíduo líquido, obtido após decantação e diversas filtrações da fase sobrenadante da reação.

A figura 4.11 mostra o gráfico das absorbâncias em função da concentração do ácido fosfotúngstico lixiviado.

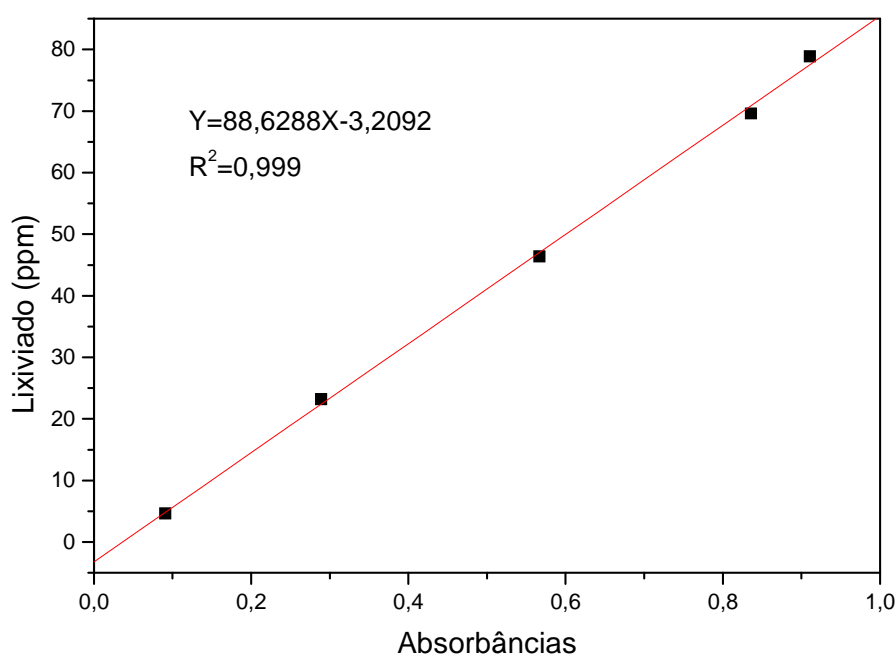


FIGURA 4.11 – CURVA ANALÍTICA PARA VERIFICAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO.

A partir da equação obtida pela regressão linear, calculou-se a concentração que estava lixiviando da amostra, e a sua concentração foi acima dos 50 ppm. Isso provavelmente se deve ao fato de que a temperatura de 450 °C não foi, suficiente para oxidar totalmente o ácido fosfotúngstico presente na sílica. Desta maneira, suspeita-se que o sistema heterogêneo estudado estava se comportando como um sistema heterogêneo e homogêneo, devido ao excesso de HPA presente na reação, indicando que a oxidação não foi completa. O óxido formado na calcinação é insolúvel em água ou álcool e não poderia ser detectado no teste de lixiviação.

Então, outro teste foi realizado, calcinando o suporte impregnado a 550 °C e realizou-se a reação, e para outro teste de lixiviação com o sobrenadante da solução, foi possível perceber que houve somente uma lixiviação de aproximadamente 6,6 ppm da quantidade inicial. Observou-se que nos maiores patamares de temperatura ocorria a mudança de cor do catalisador de branco para verde, sugerindo uma oxidação mais eficiente.

Decidiu-se repetir a calcinação em patamares elevados (500 a 600 °C) com o pó espalhado em uma superfície maior de cerâmica, favorecendo a oxidação para estudar-se melhor a lixiviação. Estudou-se também a interferência do tempo na calcinação, para poder avaliar se com o seu aumento a oxidação do ácido é mais eficiente e, conseqüentemente, apresenta uma possível queda nos valores da lixiviação.

Desta forma, os estudos cinéticos para fase heterogênea ficaram comprometidos pelo excesso de HPA detectado na lixiviação. Para finalizar este estudo da parte heterogênea foi necessário estudar melhor a parte de calcinação (com teste de lixiviação) indicando que não existe perda do ácido fosfotúngstico para o meio reacional.

Na figura 4.12 estão apresentados os rendimentos obtidos para estes pontos. As reações foram realizadas da mesma forma que no item 3.4. Na figura 4.13 encontram-se os valores obtidos para os testes de lixiviação, na qual estão apresentados os valores da concentração residual de ácido fosfotúngstico na reação para os 10 pontos estudados, onde variou-se o tempo e a temperatura de calcinação.

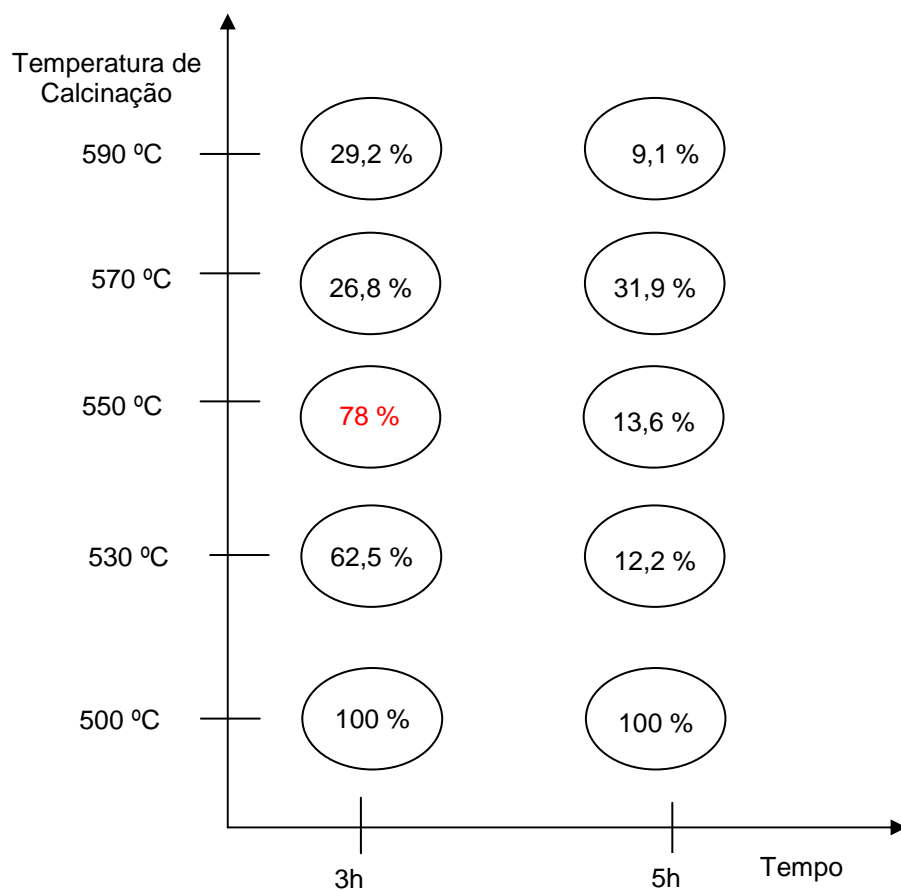


FIGURA 4.12 – RENDIMENTOS OBTIDOS PARA OS PONTOS ESTUDADOS NO TESTE DE LIXIVIAÇÃO.

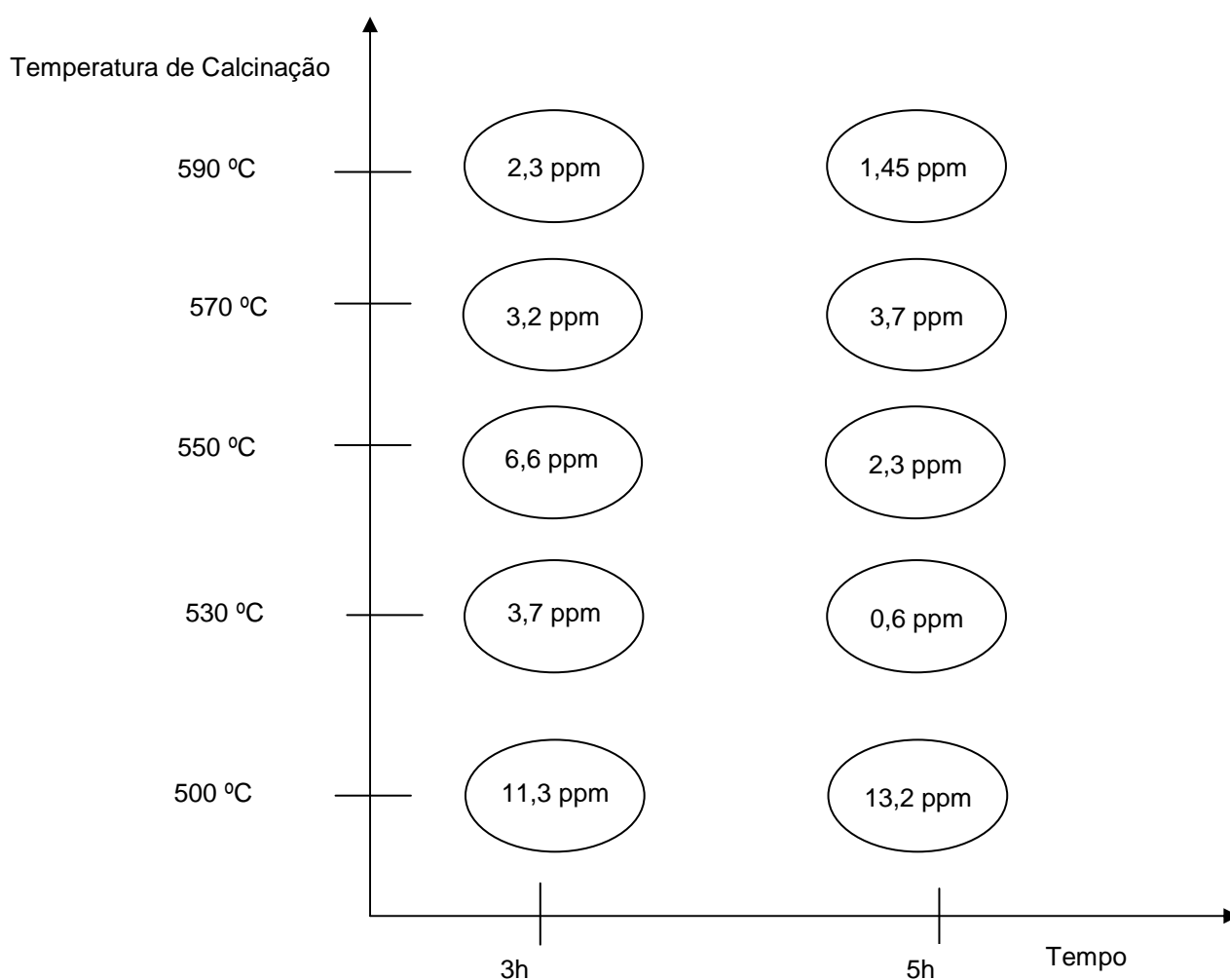


FIGURA 4.13 – TESTE DE LIXIVIAÇÃO.

Os testes de lixiviação foram realizados e a conversão foi calculada. Levando-se em conta estes dois fatores, o melhor ponto foi a calcinação na temperatura de 550 °C, pois o rendimento foi satisfatório, de 78 % e a lixiviação foi relativamente baixa. Esta lixiviação existente pode ser devida ao excesso de ácido fosfotúngstico na solução preparada para impregnação do catalisador. A lixiviação diminui a medida que aumenta-se a temperatura de calcinação.

Essa quantidade ótima de ácido deve ser estudada posteriormente, realizando-se várias concentrações da solução de impregnação para ver qual é o valor ideal para impregnar-se o catalisador, de forma que apresente boas conversões e que também não seja lixiviado pelo meio reacional. Nos pontos calcinados a 500 °C durante 3 e 5 horas, os rendimentos foram de 100 %. Acredita-se que a alta conversão é devido à lixiviação ocorrida, que foi elevada e provavelmente a reação comportou-se como um sistema misto, tendo fase

homogênea e heterogênea. Outro fator possível da lixiviação ter sido alta, é que o tempo de calcinação ou a temperatura de calcinação de 500 °C não tenham sido suficientes para oxidar completamente o ácido fosfotúngstico.

4.6.3 Concentração ótima de HPA na impregnação do suporte

Após esses estudos de lixiviação realizou-se testes variando a quantidade do HPA impregnado no suporte. Esses experimentos foram realizados para verificar se a concentração do ácido fosfotúngstico para ser impregnado em 5 g de suporte não estava em excesso e também para verificar se uma concentração menor de ácido não seria melhor impregnado apresentando uma menor lixiviação.

As concentrações de ácido fosfotúngstico utilizadas foram variadas de 0,5 até 2 g de ácido para 20 mL de solução 1:1 mol de metanol e água. A secagem e a calcinação foram realizadas da mesma maneira do ponto otimizado apresentado na figura 4.12, pois foi o ponto que apresentou um bom rendimento e uma lixiviação relativamente baixa. Fixou-se a quantidade de suporte em 5 g. Realizou-se a impregnação e a reação durante 4 horas, e os rendimentos e as concentrações residuais de ácido desses pontos estudados estão apresentados nas figuras 4.14 e 4.15 respectivamente.

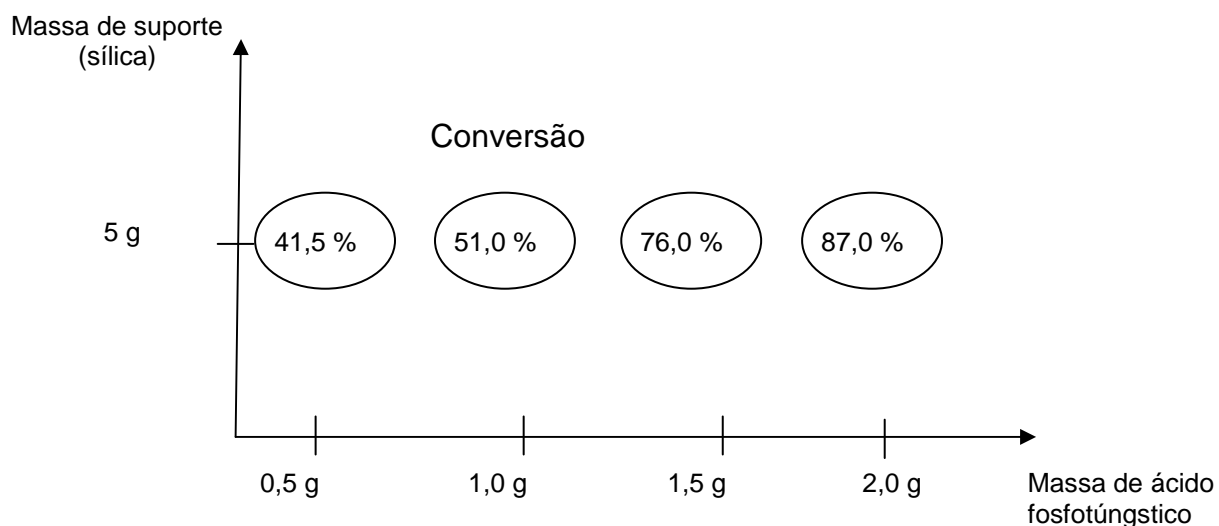


FIGURA 4.14 – CONVERSÕES DOS PONTOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO

Como esperado a conversão aumentou de maneira proporcional ao aumento da quantidade de ácido impregnado na sílica.

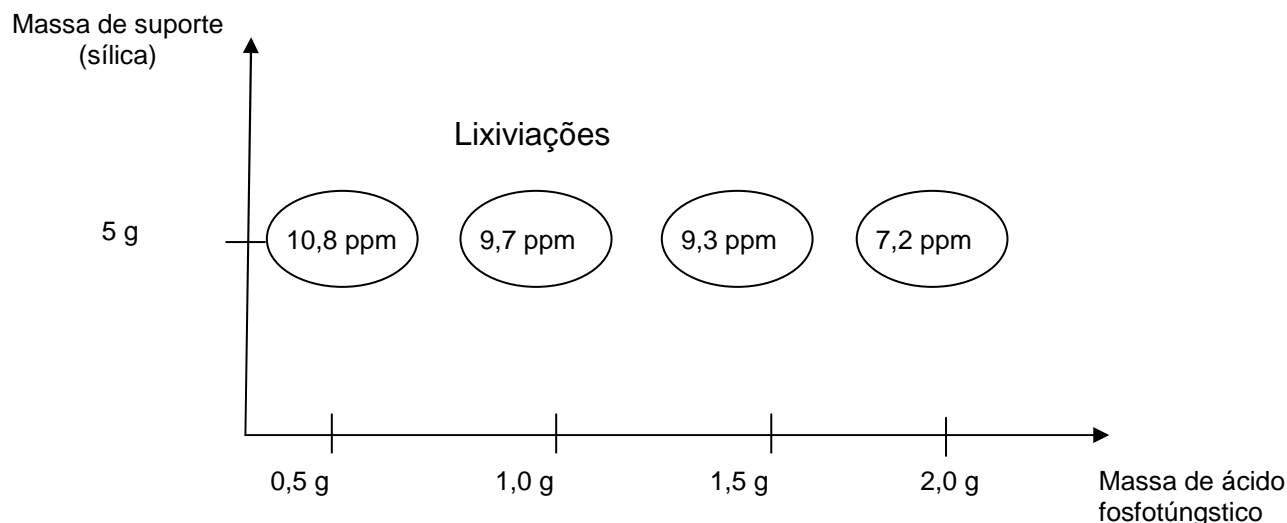


FIGURA 4.15 – LIXIVIAÇÕES DOS PONTOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO

Aconteceu o inverso ao que era esperado também para a lixiviação não aconteceu que seria que com o aumento da quantidade de ácido fosfotúngstico impregnada na sílica mostrasse uma menor lixiviação. Então resolveu-se seguir para a otimização da reação de esterificação fixando a quantidade de ácido fosfotúngstico em 2 g em solução 1:1 metanol e água destilada (10 mL de cada um dos solventes) e 5 g de sílica.

4.6.4 Otimização da reação de esterificação

A reação de esterificação então foi otimizada, primeiramente partiu-se da otimização realizada no item 4.6.1 e apresentada na figura 4.12. Preparou-se um planejamento fatorial realizada da seguinte maneira, manteve-se a temperatura de calcinação em 550 °C e o processo de secagem B. As variáveis estudadas foram a razão mássica de metanol e ácido esteárico e a porcentagem de catalisador e obteve-se então as conversões. As reações foram realizadas da mesma maneira que já vinham sendo feitas, mas tiveram duração em torno de 2 horas. A razão de metanol: ácido esteárico foi avaliada em três níveis: 10:1, 30:1 e 50:1. As

quantidades de catalisador foram as seguintes 5, 15, 25 e 35 % em relação à massa de ácido esteárico. A figura 4.16 mostra os doze pontos estudados.

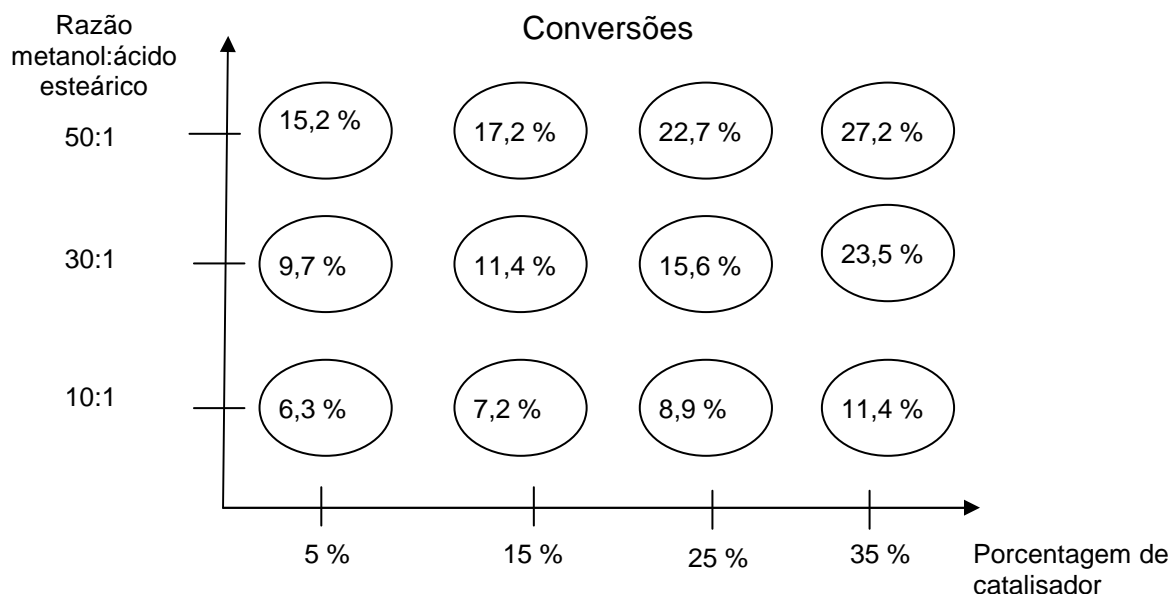


FIGURA 4.16 – OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM O CATALISADOR CALCINADO A 550 °C

Os resultados obtidos foram preocupantes, pois anteriormente estava-se conseguindo rendimentos na casa dos 80 % e, apesar do tempo de reação ter sido reduzido as conversões deveriam ao menos ter atingido os 40 %. Como detectou-se que alguma falha estava acontecendo, resolveu-se realizar uma investigação do fator que poderia estar influenciando na reação. Investigou-se primeiramente se o metanol não poderia estar com algum problema. Os testes realizados foram a medição da densidade e da umidade, e detectou-se que o metanol não apresentava problemas. Então resolveu-se verificar se o ácido esteárico não poderia ter sido contaminado assim como o ácido fosfotúngstico e realizou-se uma reação homogênea do ácido esteárico com metanol na razão de 50:1 com 5 % de catalisador (ácido fosfotúngstico) e analisou-se a conversão por cromatografia gasosa e detectou que o ácido esteárico tinha reagido 100 % então descartou-se problemas com os dois reagentes.

Um fator muito importante na catálise heterogênea é o preparo do catalisador, então resolveu-se cercar todas as variáveis que afetam a fabricação do mesmo. No início dos testes após um período em torno de 20 dias, lembrou-se que as calcinações vinham sendo feitas na temperatura de 550 °C. Na mesma linha

elétrica haviam três muflas ligadas, mas houve falta de energia e um dos equipamentos queimou. Sabe-se que a calcinação quando passa dos 600 °C degrada o ácido fosfotúngstico e o que se suspeitou é que no caso de ter ficado somente duas muflas a temperatura interna pode ter se descontrolado a ponto de aumentar bastante. Então realizou-se um teste de lixiviação desse suporte impregnado e não detectou-se nenhuma presença do ácido. O suporte não interferiu na leitura da lixiviação no ultravioleta, pois o mesmo não apresentou sinal na banda utilizada. A suspeita do problema da calcinação foi verificada. Decidiu-se por abaixar a temperatura da mufla e realizar novamente a otimização da reação. Primeiramente abaixou-se a temperatura da mufla para 500 °C e realizou-se novamente as reações com duração de 2 horas. Todos os demais fatores foram mantidos. As conversões das reações dos 12 pontos estudados na nova temperatura de calcinação estão apresentados na figura 4.17.

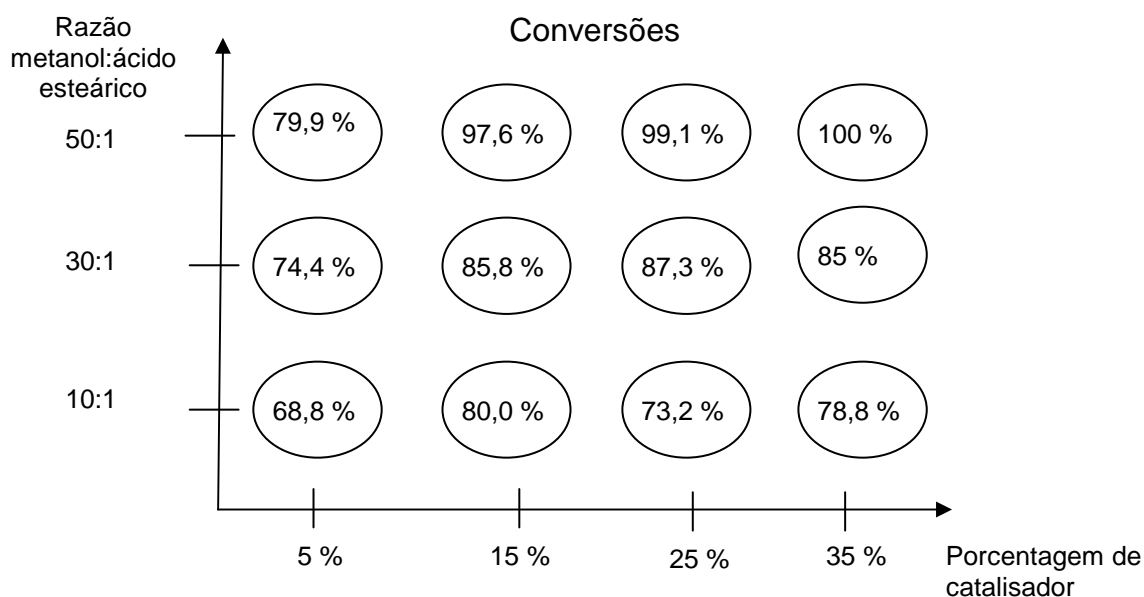


FIGURA 4.17 – OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM O CATALISADOR CALCINADO A 500 °C

Verificou-se no espectrofotômetro UV/VIS a lixiviação desses pontos e os resultados estão apresentados na figura 4.18.

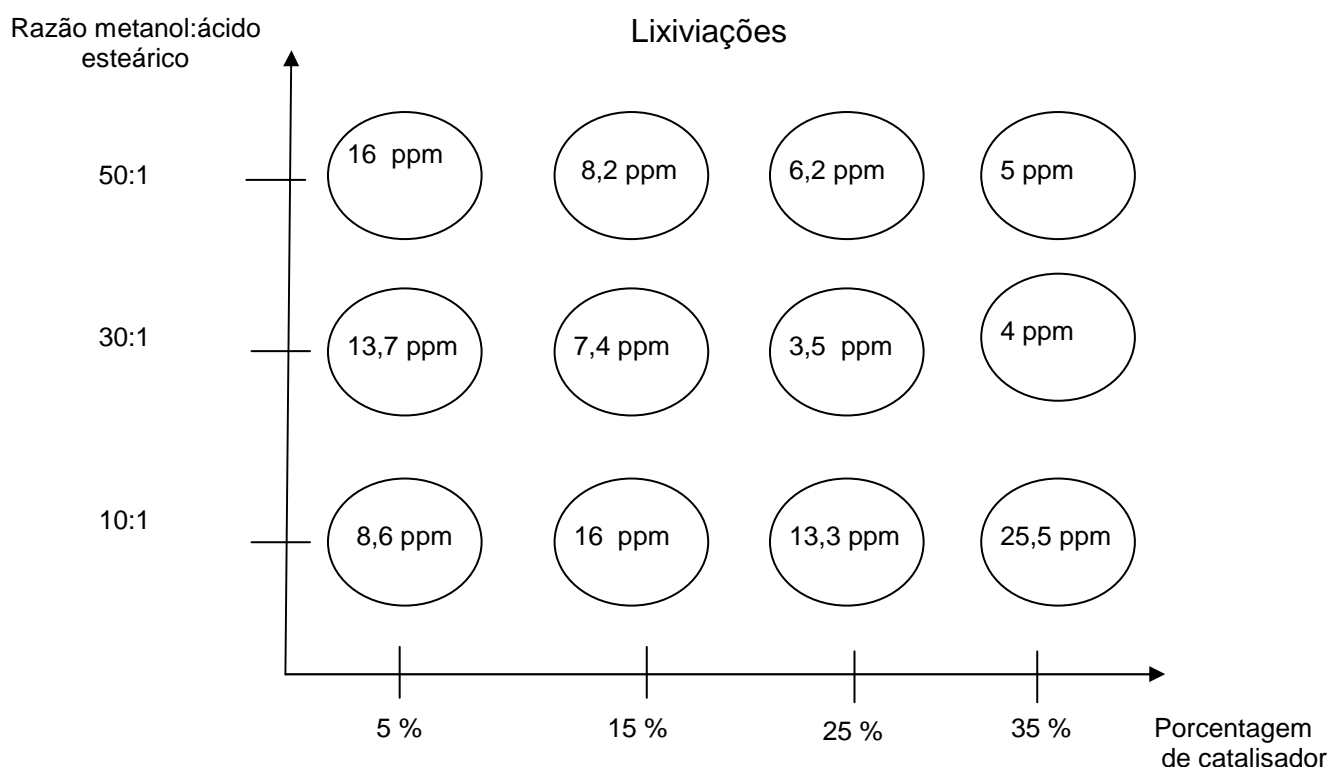


FIGURA 4.18 – LIXIVIAÇÃO DOS PONTOS CALCINADOS A 500 °C

A partir do teste de lixiviação pode-se perceber que os altos rendimentos apresentados na figura 4.17 ocorreram devido à temperatura de calcinação de 500°C não ter sido suficiente para oxidar de forma completa o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica e que as conversões elevadas foram devido que o sistema ter se comportado de forma mista novamente, parte dele estava heterogêneo e outra parte estava homogêneo.

Com estes resultados fez-se uma nova otimização agora alterando a temperatura de calcinação para 530 °C e mantendo os demais fatores iguais às reações realizadas na temperatura de calcinação de 500 °C. As reações tiveram também duração de duas horas e as conversões podem ser vistas na figura 4.19.

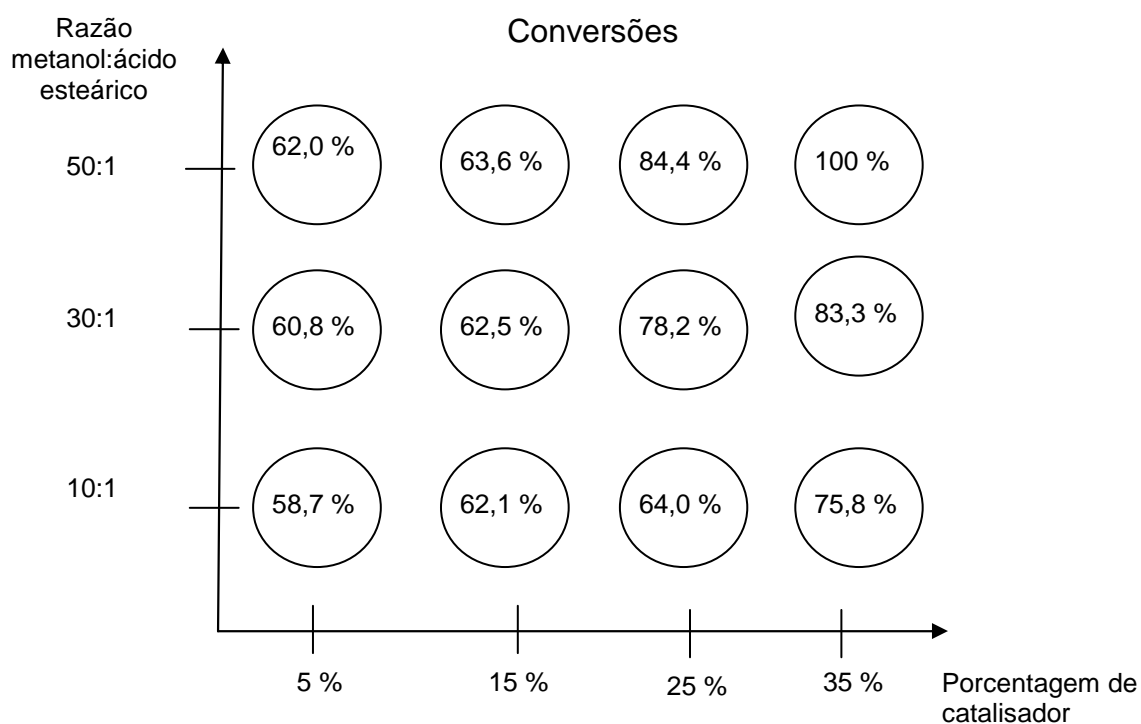


FIGURA 4.19 – OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM O CATALISADOR CALCINADO A 530 °C

Avaliou-se novamente a lixiviação desses 12 pontos que está apresentada na figura 4.20.

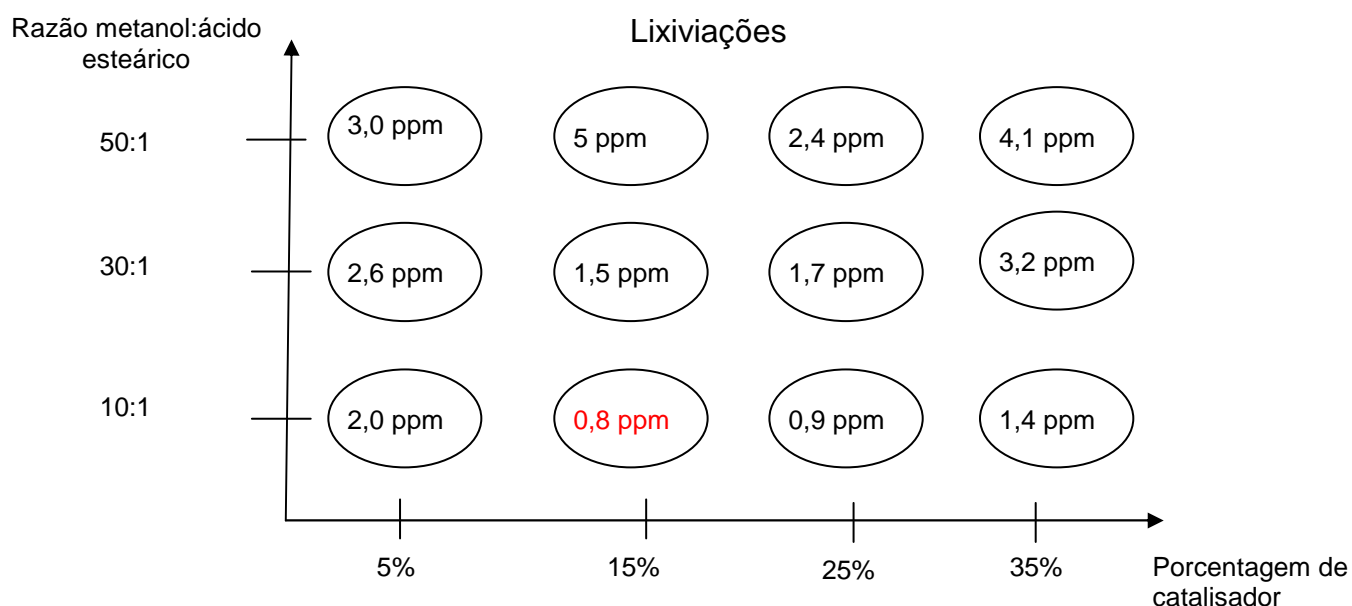


FIGURA 4.20 – LIXIVIAÇÃO DOS PONTOS CALCINADOS A 530 °C

A partir destes últimos resultados pode-se perceber que quanto maior a razão de metanol: ácido esteárico, maior a lixiviação. O que de certa forma é

esperado, pois o ácido fosfotúngstico é solúvel em solventes polares como o metanol. Também pode-se determinar que com as duas muflas em operação a temperatura ótima de calcinação foi de 530 °C. Os rendimentos foram satisfatórios já que a reação teve duração de apenas 2 horas e a lixiviação foi extremamente baixa no ponto onde utilizou-se 15 % de catalisador e uma razão metanol: ácido esteárico de 10:1, o que significa que a reação foi otimizada. O ponto escolhido então como melhor resultado foi o que apresentou a menor lixiviação. Reutilizou-se esse catalisador mais duas vezes para verificar se o mesmo perde eficiência com o passar do tempo. As conversões e lixiviações para essas repetições estão apresentadas na figura 4.21.

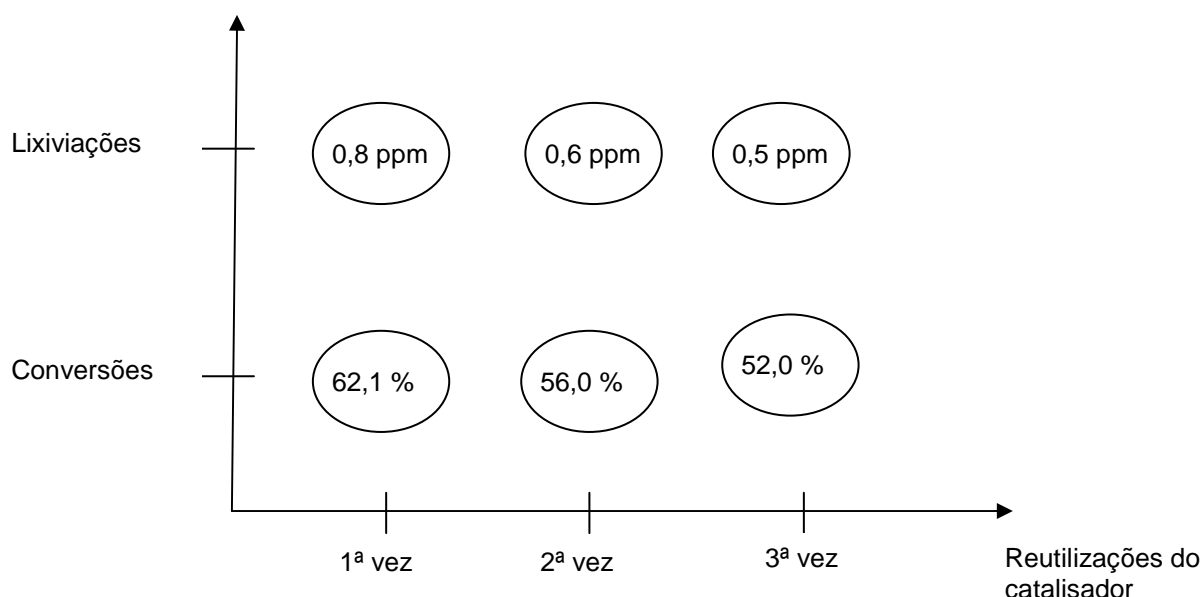


FIGURA 4.21 – REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Existe uma pequena desativação do catalisador já que a diferença percentual da primeira utilização para a terceira foi de 10 %, mas mesmo assim, o mesmo pode ser utilizado algumas vezes, já que para 2 horas de reação esses rendimentos são valores bem representativos. A lixiviação detectada também foi mínima e o mesmo pode ser utilizado de maneira produtiva como um catalisador heterogêneo.

5 CONCLUSÕES

O ácido fosfotúngstico é o mais ativo cataliticamente, comparado aos outros heteropoliácidos. A impregnação do suporte, secagem e calcinação são consideradas os pontos principais, e os estudos até o momento mostram que este catalisador pode ter potencial industrial. Ocorreu lixiviação de 6,6 ppm no catalisador calcinado a 450 °C, e pode-se atribuir ao fato de que essa temperatura não foi suficiente para oxidar totalmente o ácido fosfotúngstico. Realizou-se então nova impregnação do suporte e calcinou-se o mesmo a temperaturas de 500 °C até 590 °C, utilizando-se tempos de 3 horas e de 5 horas para poder analisar qual a sua influência no preparo do catalisador. Pôde-se determinar que com um tempo maior de calcinação e maiores temperaturas, tem-se uma queda na lixiviação do ácido. Estudos posteriores indicaram que a temperatura de calcinação de 530 °C foi mais eficaz, apresentando outra coloração, um verde mais intenso já que o ácido é bem amarelado, significando que a oxidação foi realizada com maior eficiência. Essa temperatura de calcinação foi utilizada quanto tinha-se duas muflas na mesma linha elétrica. A quantidade de ácido fosfotúngstico no preparo da solução de impregnação foi variado e fixado em 2 g de ácido para 20 mL de solução 1:1 (% v/v) de metanol e água para 5 g de sílica. Realizou-se também a otimização da reação de esterificação determinando as quantidades ótimas de ácido esteárico, metanol e catalisador e com uma lixiviação menor possível. Como a lixiviação ainda estava um pouco alta resolveu-se variar a quantidade de ácido fosfotúngstico no preparo da solução de impregnação, para verificar se esse não era o problema da lixiviação. Mas pode-se perceber que as 2 g de ácido fosfotúngstico não estavam em excesso. E otimizou-se a reação de esterificação. A quantidade ótima de metanol:ácido esteárico foi de 10:1 com 15 % de catalisador. Essa reação foi a que apresentou uma menor lixiviação de 0,8 ppm.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados, surgiram aspectos muito importantes que devem ser trabalhados no futuro. A reação estudada no presente trabalho foi uma esterificação de um ácido graxo, mas o trabalho pode ser estendido para transesterificação que visa obter biodiesel utilizando estes catalisadores sólidos em fase heterogênea, e avaliar se o mesmo ocorrido na reação de esterificação se repete na transesterificação.

A recuperação do ácido fosfotúngstico perdido durante a reação também é um fator importante que deve ser avaliado. Análises de como recuperar o mesmo do meio reacional por precipitação, filtração e outros meios deve ser estudado. Além do ácido fosfotúngstico, também existem outros heteropoliácidos que podem futuramente gerar trabalhos de pesquisa, no qual será comparado os resultados obtidos com outros ácidos com o presente trabalho.

Análise de estabilidade térmica e oxidativa do catalisador utilizando o método da TG e DTA.

A transformação do pó (sílica+ácido fosfotúngstico) em “*pellets*” para aplicação industrial é um importante trabalho que deve ser desenvolvido. Estudos de modelagem e de fenômenos de transporte podem ser aprofundados na utilização de “*pellets*” no meio reacional. Esses “*pellets*” serão empregados em um reator de leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABD EL-WAHAB, M.M.M.; SAID, A.A. Phosphomolybdic acid supported on silica gel and promoted with alkali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by ethanol. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 240, p. 109-118, 2005.

BARCZA, M.V. **PUO** – Processos Unitários Orgânicos Disponível em: <<http://www.dequi.faelnquil.br>> Acesso em 26 de mar. 2008.

BARROS NETO, B. de.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**. 3. ed. São Paulo: Unicamp, 2007.

BHATT, N.; PATEL, A. Esterification of 1^o and 2^o alcohol using an ecofriendly solid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and hydrous zirconia. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 238, p. 223-228, 2005.

BIONDO, V. **Caracterização estrutural e magnética do sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$** . 141 f. Dissertação (Mestrado em Física) – UEM: Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

BOKADE, V.V.; YADAV, G.D. Synthesis of Bio-Diesel and Bio-Lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 372-377, 2007.

SANTOS, M.B.; BRITO, J. de. **O panorama nacional das reacções álcalis-sílica em betões**. [S.l]: Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Leiria, Lisboa, 2008.

CAETANO, C.S.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on sílica. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1996-1999, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CALIMAN, E.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; PRADO, A.G.S. Solvent effect on the preparation of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on alumina. **Catalysis Today**, v. 107, p. 816-825, 2005.

CAVA, S. da S. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al_2O_3 dopado com cobalto e cromo**. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2003.

CHIMIENTI, M.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. **Applied Catalysis**, v. 208, p. 7-19, 2001.

CÔCCO, L. **Aplicação de redes neurais artificiais para revisão de propriedades da gasolina a partir de sua composição química**. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – UFPR: Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2003.

DAMYANOVA, S.; CUBEIRO, M.L.; FIERRO, J.L.G. Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica. **Applied Catalysis**, v. 256, p. 183-197, 2003.

DIAS, A.J.; CALIMAN, E.; DIAS, S.C.L.; PAULO, M.; A. THYRSO, C.P. de SOUZA. Preparation and characterization of supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. **Catalysis Today**, v. 85, p. 39-48, 2003.

DIAS, A.S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A.A. Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for the liquid phase dehydration of D-xylose. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, p. 214–225, 2006.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, p. 12-13, 2002.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. New York: Wiley, 1997, v. 3.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Germany: Wiley, 2008, v. 1.

FEDOTOV, M.A.; MAKSIMOVSKAYA, R.I. NMR Structural Aspects of the Chemistry of V, Mo, W Polyoxometalates. **Journal of Structural Chemistry**, v. 47, p. 952-978, 2006.

FERRELL III, J.R.; KUO, M.C.; TURNER, J.A.; HERRING, A.M. The use of the heteropoly acids, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells. **Eletrochimica Acta**, v. 53, p. 4927-4933, 2008.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FLORES, S.M.P.; NEVES, R.F. **Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim**. Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal do Pará, Prêmio ALCOA no 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 1997.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. New York: Pergamon, 1994.

HABER, J.; PAMIN, K.; MATACHOWSKI, L.; MUCHA, D. Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. **Applied Catalysis**, v. 256, p. 141-152, 2003.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.

ISUPOV, V.; CHUPAKHINA, L.; KRYUKOVA, G.; TSYBULYA, S. Fine α -alumina with low alkali: new approach for preparation. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 471-478, 2001.

JINZHANG, G.; YUNXIA, W.; XUEMEI, W.; WU, Y. Tungstophosphoric heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and synthesis of acetals and ketals. **Rare Metals**, v. 26, n. 2, p.152-157, 2007.

JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M.A. 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 267, p. 265-271, 2007.

KENKEL, J.V. **Analytical chemistry for technicians**. USA: CRC Press, 2003, 3. ed. 545 p.

KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysts for Fine Chemical Synthesis** – Catalysis by Polyoxometalates. v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2002.

KOZHEVNIKOV, I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 262, p. 86-92, 2007.

KOZHEVNIKOV, I.V.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; ALSALME, A. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. **Applied Catalysis**, v. 349, p. 170-176, 2008.

KRESGE, C.T.; MARLER, D.O.; RAV, G.S.; ROSE, B.H. **Supported heteropoly acid catalysts for isoparaffin-olefin alkylation reactions**. US, PI5324881, 28 junho, 1994. Disponível em: <<http://www.patentstorm.us/patents/5324881-description.htm>> Acesso em: 09 mai. 2008.

KUANG, W.; RIVES, A.; FOURNIER, M.; HUBAUT, R. Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid. **Applied Catalysis**, v. 250, p. 221-229, 2003.

LEE, J.D. **Química Inorgânica um Novo Texto Conciso**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1980.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2000.

LUZ, A.B. da. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) / CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), 1995. Disponível em: < http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em: 10 jun. 2008.

MALLIK, S.; DASH, S.S.; PARIDA, K.M.; MOHAPATRA, B.K. Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 237-243, 2006.

MARKLEY, K. S. **Fatty Acids**. Part I. New York: Interscience Publishers, 1960.

MARKLEY, K. S. **Fatty Acids**. Part II. New York: Interscience Publishers, 1961.

MARQUES, M.V.; SILVA, C.F.G. da; NACIUK, F.F.; FONTOURA, L.A.M. A Química, os Processo de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica- A revista da instrumentação e controle da qualidade**, n. 33, fev./mar. 2008.

MAZLOUMI, M.; ARAMI, H.; KHALIFEHZADEH, R.; SADRNEZHAAD, S.K. Studies on Synthesis of Alumina Nanopowder from Synthetic Bayer Liquor. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1004-1009, 2007.

MIOČ, U.B.; TODORVIĆ, M.R.; DAVIDOVIĆ, M.; COLOMBAN, Ph.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I. Heteropoly compounds—From proton conductors to biomedical agents. **Solid State Ionics**, v.176, p. 3005-3017, 2005.

MORETTO, E.; ALVES, R. F. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. Florianópolis: UFSC, 1986.

MORIN, P.; HAMAD, B.; SPALY, G.; ROCHA, M.G.C.; OLIVEIRA, P.G.P. de; GONZALEZ, W.A.; SALES, E.A.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids. **Applied Catalysis**, v. 330, p. 69-76, 2007.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. 14. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2005.

MUKAI, S.R.; SHIMODA, M.; LIN, L.; TAMON, H.; MASUDA, T. Improvement of the preparation method of “ship-in-the-bottle” type 12-molybdophosphoric acid encaged Y-type zeolite catalysts. **Applied Catalysis**, v. 256, p. 107-113, 2003.

NAKAMURA, O.; KOMADA, T.; OGINO, I.; MIYAKE, Y. High-Conductivity Solid Proton Conductors: Dodecamolybdophosphoric Acid and Dodecatungstophosphoric Acid Crystals. **Chemistry Letters**, p.17-18, 1979.

NANDHINI, K.U.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: Application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 243, p. 183-193, 2006.

ORESHKINA, A.V.; RABADANOV, M.Kh.; IVANOVA, A.G.; KAZIEV, G.Z. Synthesis, Thermal Analysis, and Crystal Structure of Manganese(II) 9-Molybdocobaltate(III). **Structure of Inorganic Compounds**, v. 52, p.1061-1065, 2007.

OTHMAN, M.R.; KIM, J. Permeation Characteristics of H₂, N₂ e CO₂ in a Binary Mixture Across Meso-Porous Al₂O₃ and Pd-Al₂O₃ Asymmetric Composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, p.1-8, 2007.

PASSONI, L.C. **Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácido**. 89 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

PATEL, S.; PUROHIT, N.; PATEL, A. Synthesis, characterization and catalytic activity of new solid acid catalysts, H₃PW₁₂O₄₀ supported on to hydrous zirconia. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 192, p. 195-202, 2003.

PERRY, H.R.; CHILTON, C.H. **Manual de engenharia química**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1973.

PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. **Applied Catalysis**, v. 167, p. 283-294, 1998.

PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. Adsorption of Tungstophosphoric or Tungstosilicic Acids from Ethanol – Water Solutions on Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 190, p. 318-326, 1997.

RAFIEE, E.; JOSHAGHANI, M.; TORK, F.; FAKHRI, A.; EAVANI, S. Esterification of mandelic acid catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 283, p. 1-4, 2008.

REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation – Science and Engineering**. New York: CRC Press, 2007.

SATTERFIELD, C.N. **Heterogeneous Catalysis Industrial Practice**. 2. ed., New York: McGraw-Hill, 1991.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.

SEPÚLVEDA, J.H.; YORI, J.C.; VERA, C.R. Repeated use of supported H₃PW₁₂O₄₀ catalysts in the liquid phase of acetic acid with butanol. **Applied Catalysis**, v. 288, p. 18-24, 2005.

SHARMA, P.; VYAS, S.; PATEL, A. Heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and esterification of 1° and 2° alcohols. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 214, p. 281-286, 2004.

SILVA, M.J. da; AUGUSTI, R.; SILVA, K.A. da; ROBLES-DUTNHEFNER, P. **Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em sistemas homogêneos.** In: XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, 2006.

SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry.** New York: Academic Press, 1999.

SUGIMOTO, L. Catálise a tecnologia da transformação. **Jornal da Unicamp**, Universidade Estadual de Campinas, 17 a 23 de setembro de 2007. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/ju372pag03.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2008.

SUNITA, G.; DEVASSY, B.M.; VINU, A.; SAWANT, D.P.; BALASUBRAMANIAN, V.V.; HALLIGUDI, S.B. Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. **Catalysis Communication**, v. 9, p. 696-702, 2008.

TAIBOUËT, J. M.; MONTALESCOT, C.; BRÜCKMAN, K. A new method to prepare silica supported heteropolyanion catalysts – Formation on the silica surface of calcium and magnesium salts of phosphomolybdic acid, $H_3PMo_{12}O_{40}$. **Applied Catalysis**, v. 138, p. 1-6, 1996.

TARLANI, A.; ABEDINI, M.; KHABAZ, M.; AMINI, M.M. Adsorption of Wells–Dawson tungsten heteropolyacid on sol–gel alumina: Structural features and thermal stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 486-492, 2005.

TECPAR. **Instituto de Tecnologia do Paraná.** Disponível em: <<http://www.tecpar.br-cerbio-biodiesel.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2008.

TRIVENI. **Triveni Chemicals Products.** Disponível em: <<http://www.trivenichemical.com>>. Acesso em: 19 de mar. 2008.

VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; CÁCERES, C.; BLANCO, M.; THOMAS, H.; ALESSO, E.; FINKIELSZTEIN, L.; LANTAÑO, B.; MOLTRASIO, G.; AGUIRRE, J. Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 161, p. 223-232, 2000.

ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X.; WANG, Y. Structure and Catalytic Performance of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ Prepared by Several Methods. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, p. 91-96, 2007.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 252, p. 107-112, 2006.

WELLS, A.F. **Structural Inorganic Chemistry**. 4. ed. Londres: Oxford University Press, 1975.